

Ю. П. Солнцев, Е. И. Пряхин

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Под редакцией
заслуженного деятеля науки и техники РФ,
проф., д-ра техн. наук Ю. П. Солнцева

*Рекомендовано
Министерством образования и науки Российской Федерации
в качестве учебника для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по металлургическим, машиностроительным
и общетехническим специальностям*

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
ХИМИЗДАТ

2020

УДК 620.22
С 601

Издано при финансовой поддержке
Федерального агентства по печати
и массовым коммуникациям
в рамках Федеральной целевой программы
«Культура России»

Рецензенты:

засл. деятель науки и техники РФ, д-р техн. наук, проф. А. М. Паршин;
кафедра "Материаловедение и технология материалов" Санкт-Петербургского государственного Морского технического университета

Солнцев Ю. П., Пряхин Е. И.

С 601

Материаловедение: Учебник для вузов. Изд. 7-е, стереотип.
– СПб.: ХИМИЗДАТ, 2020., 784 с.: ил.

ISBN 078-5-93808-345-6

Изложены основы металловедения черных и цветных металлов и сплавов на их основе. Рассмотрены фундаментальные положения теории и технологии термической обработки сталей, чугунов, цветных металлов и сплавов. Приведены основные закономерности формирования структуры и свойств всех групп промышленных сталей и сплавов, аморфных и радиационно-стойких сплавов, неметаллических материалов на основе полимеров, керамических и композиционных материалов. Даны рекомендации по их применению. Отдельный раздел посвящен металлическим и неметаллическим покрытиям в машиностроении. Описаны процессы коррозии, формирования и изменения строения и свойств сплавов при нормальных температурах и в условиях климатического холода, рассмотрена оценка конструкционной прочности металлов и пути ее повышения, изложены методология и принципы выбора материалов для конкретных деталей и изделий.

В четвертом издании (1-е изд. – 1999 г., 2-е изд. – 2002 г., 3-е изд. – 2004 г.) в главу «Стали и сплавы со специальными свойствами» введен дополнительный параграф 18.7 "Наноструктурированные материалы", полностью переработаны параграф 14.9 "Судостроительные стали" и раздел XI "Проблема выбора и применения материалов".

Рекомендован в качестве учебника для студентов металлургических, машиностроительных и общетехнических вузов. Может быть полезен студентам вузов, обучающимся по смежным специальностям, а также преподавателям, инженерно-техническим работникам заводов, научно-исследовательских и проектно-конструкторских организаций.

С 2703000000–014 Без объявл.
050(01)–2020

ISBN 078-5-93808-345-6

© Солнцев Ю. П., Пряхин Е. И.,
Войткун Ф., •МИСИС•, 1999

© Солнцев Ю. П., Пряхин Е. И.,
2006, с изменениями, 2014

© ХИМИЗДАТ, 2014, 2017, 2020



Доктор технических наук, заслуженный деятель науки и техники России, профессор **Юрий Порфирьевич Солнцев** с 1956 по 1974 г. работал на заводе «Большевик» (Обуховский завод) зам. главного металлурга, начальником лаборатории. В 1962 г. защитил кандидатскую, а в 1972 г. – докторскую диссертацию. С 1974 г. заведующий кафедрой технологии металлов и металловедения Санкт-Петербургского государственного университета низкотемпературных и пищевых технологий.

Автор свыше 200 печатных работ и 50 изобретений. Ряд работ, в том числе 5 книг, переведены и изданы в США, Индии, Франции, Японии, Польше, Китае, Украине. Ю. П. Солнцев является автором 7 монографий и 6 учебников для вузов: «Материаловедение и технология конструкционных материалов» (1988 и 1996 гг.), «Материаловедение» (1999, 2000 и 2004 гг.),

«Материаловедение в пищевом машиностроении» (2003 г.), «Технология конструкционных материалов» (2006 г.).

Является руководителем научной школы в области разработки хладостойких сталей и сталей для криогенной техники, методов оценки склонности к хрупким разрушениям конструкционных материалов, работающих при низких температурах. Действительный член Международной академии холода (1994 г.).



Доктор технических наук, профессор **Евгений Иванович Пряхин** после окончания Ленинградского политехнического института им. М. И. Калинина с 1970 по 1987 г. работал в Центральном научно-исследовательском институте материалов (Ленинград), где возглавлял научное направление по разработке и внедрению высокопрочных экономнолегированных сталей. В 1975 г. защитил кандидатскую, в 1986 г. – докторскую диссертацию. С 1987 г. и по настоящее время Е. И. Пряхин возглавляет кафедру материаловедения и технологии художественных изделий Северо-Западного государственного заочного технического университета (Санкт-Петербург).

Профессор Е. И. Пряхин является автором и соавтором более 170 научных работ, в том числе 33 изобретений, 4 монографий, 1 учебника, 1 справочника.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	12
-------------	----

Часть первая

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

ВВЕДЕНИЕ	13
----------	----

Раздел I. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Глава 1. Основы кристаллографии и кристаллизации	20
1.1. Общая характеристика металлов и сплавов	20
1.2. Кристаллическое строение металлов	22
1.3. Дефекты строения кристаллических тел	30
1.4. Кристаллизация металлов	40

Глава 2. Деформация и разрушение металлов	47
2.1. Свойства металлов и сплавов	47
2.2. Упругая и пластическая деформация	48
2.3. Хрупкое и вязкое разрушение	51
2.4. Факторы, определяющие характер разрушения	57
2.5. Наклеп и рекристаллизация	60

Глава 3. Методы исследований и испытаний материалов	69
3.1. Металлографические методы испытаний	69
3.2. Испытания механических свойств	79
3.3. Испытания долговечности	87
3.4. Оценка конструкционной прочности методами механики разрушения	100
3.5. Особенности испытаний механических свойств при низких температурах	114
3.6. Специальные методы испытаний	121
3.7. Неразрушающие методы контроля	123

Раздел II. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ

Глава 4. Фазы и структура металлических сплавов	144
4.1. Характеристика основных фаз в сплавах	144
4.2. Структура сплавов	151
4.3. Диффузия и структура сплавов	157
4.4. Пути упрочнения сталей и сплавов	159

Глава 5. Диаграммы состояния (фазового равновесия) сплавов	168
5.1. Условия и методика построения диаграмм состояния	168
5.2. Основные типы диаграмм состояния	170
5.3. Неравновесная кристаллизация и перекристаллизация сплавов	186
5.4. Связь между свойствами сплавов и типом диаграмм состояния	189
5.5. Понятие о диаграммах состояния тройных сплавов	190

Раздел III. ЖЕЛЕЗО И ЕГО СПЛАВЫ

Глава 6. Диаграмма состояния системы железо – углерод	194
6.1. Компоненты и фазы в сплавах железа с углеродом	195
6.2. Диаграмма состояния системы железо – цементит (метастабильное состояние)	197
6.3. Диаграмма состояния системы железо – графит (стабильное состояние)	202
Глава 7. Углеродистые стали	204
7.1. Общая характеристика	204
7.2. Влияние углерода на свойства стали	205
7.3. Влияние примесей на свойства стали	206
7.4. Классификация углеродистых сталей	207
Глава 8. Легированные стали	210
8.1. Влияние легирующих элементов на превращения и свойства стали	210
8.2. Карбиды в легированных сталях	212
8.3. Классификация легированных сталей	213
8.4. Маркировка сталей по российским и международным стандартам	214
Глава 9. Чугуны	226
9.1. Разновидности чугунов	226
9.2. Процесс графитизации чугунов	227
9.3. Микроструктура и свойства чугуна	230
9.4. Легированные чугуны	236

Раздел IV. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СТАЛИ

Глава 10. Основы теории термической обработки	239
10.1. Общие сведения	239
10.2. Классификация видов термической обработки стали	240

10.3.	Превращения в стали при нагреве. Образование аустенита	243
10.4.	Диффузионные превращения аустенита при охлаждении стали. Диаграмма изотермического превращения аустенита	248
10.5.	Мартенситное превращение аустенита	252
10.6.	Промежуточное (бейнитное) превращение аустенита	255
10.7.	Изотермическое превращение аустенита в легированных сталях	257
10.8.	Превращение аустенита при непрерывном охлаждении	259
10.9.	Термокинетические диаграммы превращения переохлажденного аустенита	260
10.10.	Превращения при отпуске закаленной стали	261
Глава 11.	Технология термической обработки стали	263
11.1.	Отжиг стали	263
11.2.	Закалка стали	269
11.3.	Отпуск стали	275
Глава 12.	Поверхностное упрочнение стальных изделий	278
12.1.	Упрочнение поверхности методом пластического деформирования	278
12.2.	Поверхностная закалка	278
12.3.	Химико-термическая обработка стали	281
Раздел V. ПРОМЫШЛЕННЫЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ		
Глава 13.	Методы повышения конструкционной прочности сталей и сплавов	288
13.1.	Технология производства чистой стали	288
13.2.	Формирование структуры дисперсными выделениями	295
13.3.	Комбинированное термомеханическое воздействие	297
13.4.	Регулирование размеров зерна термоциклированием	300
13.5.	Перспективы космического материаловедения	301
Глава 14.	Конструкционные стали	305
14.1.	Общая характеристика	305
14.2.	Низколегированные строительные стали	307
14.3.	Цементируемые стали	309
14.4.	Улучшаемые стали	310
14.5.	Высокопрочные стали	312
14.6.	Рессорно-пружинные стали	314
14.7.	Подшипниковые стали	316
14.8.	Износостойкие стали	319
14.9.	Судостроительные стали	325

Глава 15. Инструментальные стали и сплавы	334
15.1. Стали и сплавы для режущего инструмента	334
15.2. Металлокерамические твердые сплавы	342
15.3. Стали для измерительного инструмента	345
15.4. Штамповые стали	346
Глава 16. Коррозия и коррозионностойкие материалы	350
16.1. Общие сведения	350
16.2. Виды электрохимической коррозии	352
16.3. Оценка коррозионной стойкости	358
16.4. Методы защиты от коррозии	362
16.5. Коррозионностойкие стали	366
16.6. Коррозионностойкие сплавы цветных металлов	370
Глава 17. Жаростойкие и жаропрочные стали и сплавы	371
17.1. Жаростойкие стали	372
17.2. Критерии жаропрочности	374
17.3. Влияние структуры на жаропрочность сплавов	376
17.4. Жаропрочность сплавов цветных металлов и сталей	377
17.5. Суперсплавы	379
17.6. Тугоплавкие металлы	392
Глава 18. Стали и сплавы со специальными свойствами	394
18.1. Магнитные и электротехнические стали и сплавы	394
18.2. Сверхпроводимость и сверхпроводящие материалы	402
18.3. Сплавы с особыми тепловыми и упругими свойствами	412
18.4. Металлы с памятью формы	419
18.5. Радиационно-стойкие материалы	434
18.6. Аморфные сплавы	448
18.7. Наноструктурированные материалы	463
Глава 19. Литейные стали	479
19.1. Характеристика литейных сталей	479
19.2. Классификация и маркировка литейных сталей	484
19.3. Особенности термообработки литейных сталей	485
19.4. Особенности применения литейных сталей	486
Глава 20. Порошковые материалы	487
20.1. Общие сведения	487
20.2. Конструкционные материалы	489
20.3. Антифрикционные материалы	491
20.4. Фрикционные материалы	492
20.5. Пористые фильтрующие элементы	492
20.6. Инструментальные порошковые стали	493
20.7. Карбидостали	495

Раздел VI. ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

Глава 21. Магний и его сплавы	497
21.1. Основные свойства магния	497
21.2. Классификация и характеристика магниевых сплавов	497
21.3. Деформируемые магниевые сплавы	500
21.4. Литейные магниевые сплавы	501
21.5. Применение магниевых сплавов	502
Глава 22. Бериллий и его сплавы	503
22.1. Основные свойства бериллия	503
22.2. Сплавы бериллия	506
22.3. Применение бериллия	508
Глава 23. Алюминий и его сплавы	511
23.1. Основные свойства алюминия	511
23.2. Классификация алюминиевых сплавов	513
23.3. Деформируемые алюминиевые сплавы	515
23.4. Литейные алюминиевые сплавы	523
23.5. Маркировка алюминиевых сплавов	524
Глава 24. Титан и его сплавы	525
24.1. Основные свойства титана	525
24.2. Фазовые превращения в титановых сплавах	528
24.3. Промышленные титановые сплавы	531
24.4. Применение титана и его сплавов	535
Глава 25. Медь и ее сплавы	538
25.1. Основные свойства меди	538
25.2. Сплавы меди с цинком, или латуни	540
25.3. Бронзы	544
25.4. Антифрикционные сплавы, припой, легкоплавкие сплавы	551

Раздел VII. ХЛАДОСТОЙКИЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

Глава 26. Хладостойкие стали	557
26.1. Общие сведения	557
26.2. Хладостойкость сталей климатического холода	559
26.3. Стали криогенной техники	568
Глава 27. Свойства и применение сплавов цветных металлов при низких температурах	
27.1. Алюминий и его сплавы	587
27.2. Титан и его сплавы	590
27.3. Медь и ее сплавы	592
27.4. Основы выбора конструкционных материалов для работы при низких температурах	594

Часть вторая

НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Раздел VIII. МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ

Глава 28. Характеристика полимеров	601
28.1. Состав и строение полимеров	601
28.2. Основные свойства полимеров	607
Глава 29. Пластические массы	612
29.1. Общая характеристика пластмасс	612
29.2. Термопластичные пластмассы (термопласты)	614
29.3. Термореактивные пластмассы (реактопласты)	622
Глава 30. Резины	629
Глава 31. Клеящие материалы	633
Глава 32. Лакокрасочные материалы	636
Глава 33. Стекло	639
Глава 34. Древесина	643
34.1. Строение и химический состав древесины	643
34.2. Физические и механические свойства древесины	645
34.3. Общая характеристика видов древесины	648
34.4. Изделия из древесины	648
34.5. Долговечность и консервация древесины	650
Глава 35. Хладостойкие неметаллические материалы	651
35.1. Общие сведения	651
35.2. Пластмассы	653
35.3. Клеящие материалы	656
35.4. Резины	660

Раздел IX. КЕРАМИЧЕСКИЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Глава 36. Керамические материалы	661
36.1. Керамическая технология и классификация керамики	661
36.2. Свойства и применение керамических материалов	666
Глава 37. Композиционные материалы	674
37.1. Общая характеристика и классификация	674
37.2. Дисперсноупрочненные композиционные материалы	677
37.3. Волокнистые композиционные материалы	678
37.4. Слоистые композиты	683
37.5. Свойства и применение композиционных материалов	683

Глава 38. Стали и сплавы пищевой промышленности	689
38.1. Условия работы оборудования для пищевой промышленности	689
38.2. Требования к материалам для оборудования пищевых производств	693
38.3. Черные металлы в пищевой промышленности	696
38.4. Цветные металлы и сплавы	697
38.5. Биметаллы в пищевой промышленности	699
38.6. Металлическая тара и упаковка	700
38.7. Материалы, разрешенные Минздравом РФ для применения в пищевой промышленности	703

Раздел X. ПОКРЫТИЯ В МАШИНОСТРОЕНИИ

Глава 39. Общая характеристика покрытий и способов их нанесения	711
Глава 40. Металлические покрытия	716
40.1. Цинковые покрытия	716
40.2. Алюминиевые покрытия	717
40.3. Оловянные и хромсодержащие покрытия	717
40.4. Наплавка износостойкими материалами	718
40.5. Осаждение в вакууме или из газовой фазы	719
Глава 41. Неметаллические покрытия	720
41.1. Неорганические покрытия и способы их нанесения	720
41.2. Органические полимерные покрытия и способы их нанесения	721
41.3. Лакокрасочные покрытия	734

Раздел XI. ПРОБЛЕМЫ ВЫБОРА И ПРИМЕНЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Глава 42. Общие принципы выбора материалов	737
42.1. Технические условия и стандарты	743
42.2. Долговечность конструкций и виды отказов	745
42.3. Технологические свойства	755
Глава 43. Примеры выбора материалов	759
43.1. Литые стали для горнодобывающей техники, работающей в условиях Севера и Сибири	759
43.2. Метастабильная аустенитная сталь для топливных баков, работающих на сжиженных газах	768
43.3. Высокопрочные мартенситностареющие стали для авиакосмической техники	774
43.4. Стали для сверхпроводящих магнитов установок термоядерного синтеза	775
43.5. Литейная сталь для режущего инструмента мясоизмельчительных комплексов	778
Рекомендуемый библиографический список	782

ПРЕДИСЛОВИЕ

Четвертое издание настоящего учебника в основном сохранило структуру предыдущих изданий, однако ряд глав дополнен новыми материалами и в него включен дополнительный разд. 18.7 «Наноструктурированные материалы»; полностью переработаны разд. 14.9 «Судостроительные материалы» и раздел XI «Проблемы выбора и применения материалов».

Учебник предназначен для студентов металлургических и машиностроительных вузов и в полном объеме может быть использован при изучении курса «Материаловедение», а отдельные разделы учебника могут служить учебными пособиями по курсам «Кристаллография», «Металлография», «Теория и технология термической обработки», «Машиностроительные материалы», «Легированные стали» и др.

Особенность данного учебника состоит в том, что в нем представлены новые разделы, которые в других аналогичных учебниках отсутствуют. К их числу относятся разделы «Радиационностойкие материалы», «Литейные стали», «Судостроительные стали», «Хладостойкие металлы и сплавы», «Материалы в пищевом машиностроении», «Хладостойкие неметаллические материалы», «Металлические и неметаллические покрытия», «Проблема выбора и применения материалов». Эти разделы позволяют расширить знания инженеров и использовать их при создании современных материалов, которые все больше находят применение в экстремальных условиях (воздействие радиации, холода и т. д.). В этих случаях очень важным является правильный выбор материала, способного надежно и долговечно работать в соответствующей среде.

Традиционные разделы настоящего учебника изложены с учетом самых последних достижений материаловедения и смежных наук. Приведены ГОСТы на основные используемые материалы. Ряд наиболее употребительных терминов и названий материалов снабжен их переводом на английский язык.

Настоящий учебник состоит из двух самостоятельных частей: первая – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов; вторая – Неметаллические материалы. Приоритет по объему отдан металлам и сплавам, так как их доля в современном машиностроении значительно превышает долю неметаллических материалов. Такая тенденция, очевидно, сохранится и в обозримом будущем.

Книга может быть особенно полезна студентам, обучающимся по безотрывным формам обучения (дистанционное обучение), так как по ней можно изучать отдельные разделы некоторых специальных курсов, например курсов «Механические испытания», «Коррозия металлов», «Неразрушающий контроль изделий» и др. при отсутствии учебников по этим спецкурсам.

Авторский коллектив глубоко признателен заслуженному деятелю науки и техники, д-ру техн. наук, проф. А. М. Паршину и коллективу кафедры «Материаловедение и технология материалов» Санкт-Петербургского государственного Морского технического университета.

Часть первая

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

ВВЕДЕНИЕ

Металловедение – прикладная наука, изучающая взаимосвязи между составом, строением и свойствами металлов и сплавов в различных условиях. Изучение этой дисциплины позволяет осуществить рациональный выбор материалов для конкретного применения. Металловедение – постоянно развивающаяся наука, непрерывно обогащающаяся за счет разработки новых сталей и сплавов, в свою очередь стимулирующих прогресс во всех областях науки и техники. Только за последние десятилетия созданы новые полупроводники, сверхпроводящие материалы, аморфные сплавы, композиционные материалы, сплавы высокой жаропрочности и радиационной стойкости, без которых невозможно развитие авиации и космонавтики, электроники, радиотехники и других отраслей промышленности.

Как наука металловедение насчитывает около 200 лет, несмотря на то, что человек начал использовать металлы и сплавы еще за несколько тысячелетий до нашей эры. Только в XVIII веке появились отдельные научные результаты, позволяющие говорить о начале осмысленного изучения всего того, что накопило человечество за все время использования металлов.

Заметную роль в изучении природы металлов сыграли исследования французского ученого Реомюра (1683–1757). Еще в 1722 г. он провел исследование строения зерен в металлах. А его размышления о природе физических процессов, происходящих при термической обработке стали, и сейчас выглядят вполне современными.

Англичанин Григгон еще в 1775 г. обратил внимание на то, что при затвердевании железа иногда образуется столбчатая структура. Он же предположил, что металлы являются агрегатами, состоящими из мелких кристалликов. Ему принадлежит широко известный рисунок дендрита, полученного при медленном затвердевании литого железа. Этот рисунок до сих пор воспроизводится в учебниках. Можно предположить, что Григгон размышлял и о существовании твердых растворов.

В России первым, кто начал научно осмысливать проблемы металлургии и литейного дела, был М. В. Ломоносов (1711–1765). Им написано учебное руководство «Первые основания металлургии или рудных дел», в котором он, описывая металлургические процессы, постарался вскрыть их физико-химическую сущность.

Заметных успехов металловедение достигло лишь в XIX веке, что связано в первую очередь с использованием новых методов исследования структуры металла. В 1831 г. П. П. Аносов (1799–1851) провел исследование булата на полированных и протравленных шлифах, впервые применив микроскоп для исследования стали. Им была установлена зависимость между свойствами булата и характером узора; тем самым он выявил существенное влияние процесса кристаллизации на качество булата и раскрыл тайну получения булатной стали. В своих работах П. П. Аносов изучил также влияние углерода на структуру и свойства стали, оценил роль ряда других элементов. П. П. Аносов стремился превратить металлургию из ремесла и искусства отдельных умельцев в точную науку.

Значительный вклад в развитие металловедения внесли работы английского петрографа Сорби. Он впервые применил методы петрографии к исследованию стали, рассматривая под микроскопом травленные шлифы и фотографируя структуры. В дальнейших исследованиях Сорби использовал большее увеличение, что позволило ему впервые наблюдать «составляющие перлы» – перлит (так назвал эту структуру впоследствии Хоу). Сорби открыл, что перлит образуется при распаде гомогенной высокотемпературной фазы, причем его образование может подавляться при закалке. Таким образом, он установил существование структурных превращений в стали. Ему удалось выявить ферритную структуру Видманштетта в доэвтектоидных сталях, точно такую же, какую сам Видманштетт обнаружил в Агрэмском метеорите в 1808 г.

Серьезного внимания заслуживают работы А. С. Лаврова и Н. В. Калакуцкого, открывших в 1868 г. явление ликвации в стали и установивших зависимость степени ликвации от размеров слитка. Важную роль сыграли работы Н. В. Калакуцкого по изучению внутренних напряжений в стали и чугуна – он впервые объяснил механизм образования остаточных напряжений и разработал меры по их устранению.

Несмотря на многочисленные исследования, только после 1868 г. металловедение получило развитие как самостоятельное научное направление. В 1868 г. великий русский ученый Д. К. Чернов (1839–1921), работавший в этот период на Обуховском заводе в Санкт-Петербурге, опубликовал свою знаменитую статью «Критический обзор статей г.г. Лаврова и Калакуцкого о

стали и стальных орудиях и собственные, Д. К. Чернова, исследования по этому же предмету». Эта статья содержала описание основополагающих точек превращения стали (точек *a* и *b* Чернова). Д. К. Чернов установил наличие полиморфизма железа и показал, что для осуществления закалки стали эвтектоидного состава она должна быть нагрета до температуры выше точки *a*. Он оценил значение точки *a* в пределах 700–750 °С.

Открытие Д. К. Черновым критических точек заложило теоретический фундамент металловедения сталей, на основе которого стала интенсивно развиваться металловедческая наука. В частности, оно послужило исходной предпосылкой для построения диаграммы состояния железо – углерод, а также для определения истинной роли термической обработки в формировании структуры стали.

В 1878 г. Д. К. Чернов в работе «Исследования, относящиеся до структуры литых стальных болванок» предложил теорию кристаллизации стального слитка. В ней он описал порядок образования и роста дендритов, привел схему структурных зон слитка и объяснил процесс образования различных дефектов в слитке (усадочных раковин и пористости, газовых пузырей и трещин). Здесь же он впервые высказал идеи об образовании центров кристаллизации и скорости их роста.

Д. К. Чернов первым начал изучать процесс холодной пластической деформации стали. В своих исследованиях он одновременно с Людерсом описал линии скольжения на поверхности деформированной стали.

Важным этапом в изучении строения сплавов явилось установление У. Гиббсом правила фаз и общих принципов равновесия термодинамических систем. Правило Гиббса было опубликовано в 1876 г.

Позднее немецкий ученый Рузбум, используя значения критических точек стали Чернова и применяя правило Гиббса, построил классическую диаграмму равновесия системы Fe – Fe₃C. Эта диаграмма имела исключительное значение для изучения стали.

Значительную роль для развития металловедческой науки сыграли работы французского ученого Ф. Осмонда (1849–1912). Он в 1888 г. уточнил значения критических точек на диаграмме железо – углерод. Большинство его исследований посвящено изучению структуры литой стали, а также исследованию фазовых переходов железа и его сплавов.

Большой вклад в развитие металловедения внес Р. Аустен. Он установил природу высокотемпературной фазы в системе железо – углерод, т. е. твердого раствора, который впоследствии был

назван в его честь аустенитом. Им проведены исследования по определению скорости диффузии ряда элементов и установлению связи между температурным коэффициентом диффузии и энергией активации.

Большое значение для развития металловедения имели работы, выполненные русским ученым Е. С. Федоровым (1853–1919). Эти работы положили начало самостоятельной науки – кристаллографии. Е. С. Федоров в 1891 г. в статье «Симметрия правильных систем фигур» описал 230 пространственных групп и сформулировал принципы формирования кристаллических структур.

В течение всего XIX века проводились исследования, направленные на разработку новых сплавов. Французский инженер Бертье в 1820 г. получил сплавы железа с хромом. В 1857 г. австриец Якоб впервые создал теплостойкую вольфрамовую сталь.

Однако наиболее значительным достижением в этом направлении можно считать разработку в 1883 г. англичанином Гадфильдом (1858–1940) высокомарганцевых и кремнистых сталей, что можно считать началом широкого применения легированных сталей. Следует отметить, что до настоящего времени химический состав стали Гадфильда практически не изменился.

К началу XX века металловедение как самостоятельная наука уже сформировалось, что послужило основой для его интенсивного развития. В этот период большую роль сыграли исследования немецкого ученого Таммана, который работал в Геттингенском университете. Созданная им научная школа провела широкие исследования строения различных металлических систем с целью установления природы строения сплавов и условий формирования фаз. Сам Тамман опубликовал ряд важных работ, в которых впервые обратил внимание на сложнейшую кинетику процессов кристаллизации. Он считал, что процесс кристаллизации состоит из двух этапов: на первом этапе идет образование центров кристаллизации, затем происходит рост образовавшихся зародышей.

Значительный вклад в развитие системного исследования металлических сплавов внес русский ученый Н. С. Курнаков (1860–1941). В сотрудничестве с С. Ф. Жемчужным он провел серию исследований металлических систем с использованием явления электропроводности. Метод изучения изменений свойств в зависимости от состава сплава был положен Н. С. Курнаковым в основу разработанного им физико-химического анализа сплавов. С использованием такого анализа им были построены диаграммы состояния, устанавливающие взаимосвязь между составом и свойствами сплавов. Исследуя диаграммы состояния и свойства получаемых веществ, Н. С. Курнаков предложил принципы классификации интерметаллидных соединений.

Систематические исследования структурных и фазовых превращений были выполнены известным американским ученым Э. Бейном (1891–1974). В 1929 г. Бейн с сотрудниками опубликовал работу по исследованию распада аустенита при изотермическом отжиге. Им первым удалось выделить продукты превращения, характерные для определенных температур превращения, а не смешанные продукты, получаемые при непрерывном охлаждении. Бейном подробно описана структура, получаемая при промежуточных температурах и имеющая принципиальные отличия от других структур. Впоследствии она была названа бейнитом.

В 1889 г. шотландским инженером из Глазго Дж. Райли было заявлено о создании им никелевой стали.

Разработка в 1902 г. американскими учеными Ф. Тейлором и М. Уайтом быстрорежущей стали произвела переворот в машиностроении. Резко возросла производительность механической обработки, появились новые быстроходные станки и автоматы.

В 1906 г. немецкий исследователь А. Вильм создал высокопрочный сплав алюминия с медью – дуралюмин, прочность которого в результате старения в несколько раз превышала прочность технического алюминия и других алюминиевых сплавов при сохранении достаточного запаса пластичности. Использование дуралюмина в самолетостроении на многие годы определило прогресс в этой области техники.

Немецким инженером заводов Круппа Маурером и профессором Штраусом в 1912 г. была получена хромоникелевая аустенитная нержавеющая сталь, а в 1912 г. Бренли – ферритная нержавеющая сталь.

Революционные результаты были получены французским ученым Юм-Розери. При изучении фазового состояния сплавов и растворимости компонентов друг в друге он впервые в 1926 г. ввел понятие об электронной концентрации, в результате чего стало возможным прогнозировать фазовое состояние сплавов.

Важные результаты были получены независимо друг от друга при изучении процессов старения Гинье и Престоном в 1937–1938 гг. Они установили момент начальной стадии образования переходной решетки, возникающей в системе матрица – выделения в момент максимального упрочнения сплавов при старении. Образующиеся в результате распада выделения стали называться зонами Гинье – Престона.

Серьезные исследования по проблеме механизмов упрочнения были проведены американским ученым Коттреллом в 1948 г. (механизм закрепления дислокации примесными атомами – атмосферы Коттрелла), а также Холлом и Петчем в 1953 г. (зависимость между размером зерна и пределом текучести – зависимость Холла – Петча).

Важные пионерские работы в области изучения проблемы хрупкости материалов были проведены в 1950–1960 гг. Гриффитсом и Ирвином. Они впервые установили размеры дефектов металла, при которых может происходить хрупкое разрушение материала.

Значительный вклад в развитие металловедения в XX веке внесли ученые Советского Союза и России. С. Т. Конобеевский (1880–1970) исследовал изменение структуры различных металлов и сплавов, подвергаемых пластическому деформированию. Им сформулированы основные принципы применения рентгеноструктурного анализа и современной теории старения и распада твердых растворов.

Академиком А. А. Бочваром (1902–1984) было открыто и детально изучено явление сверхпластичности. Он сумел установить корреляционную связь между температурой рекристаллизации металлов и их абсолютной температурой плавления (правило Бочвара). Серьезные результаты были получены им при исследовании особенностей формирования эвтектики у легких сплавов.

Следует отметить работы академика А. А. Байкова (1870–1946), который получил важные результаты при исследовании фазовых превращений в металлах и сплавах, в том числе на основе никеля, меди и др. Им проведено глубокое исследование высокоуглеродистых фаз в сталях, а также доказано реальное существование аустенита в сталях.

Значительный вклад в изучение проблемы прочности металлов внес И. А. Одинг (1896–1964). Основные его труды связаны с созданием новых методов испытаний механических свойств металлов и с изучением дислокационных механизмов упрочнения металлов и сплавов.

Важные результаты были получены С. И. Губкиным (1898–1955) при исследовании закономерностей пластической деформации металлов. Он сформулировал ряд важных положений теории течения металлов, а также ввел понятие деформируемости металлов, характеризующее их способность к изменению формы под давлением.

Значительных результатов в изучении механических свойств металлов и в исследовании проблемы их прочности добился Н. Н. Давиденков (1879–1962). Им вскрыта суть процессов, протекающих в металлах при больших ударных скоростях нагружения, разработана теория хладноломкости металлов. Он разработал метод определения критической температуры перехода металла в хрупкое состояние (серийные испытания), а также измерения остаточных напряжений и предложил способы их уменьшения.

Широкие исследования металлических систем редких, тугоплавких, благородных и радиоактивных металлов были проведены Е. М. Савицким (1912–1984). Серьезных успехов он достиг при изучении сверхпроводящих материалов и сплавов с особыми физическими свойствами. Одним из первых он пытался решать задачу создания сплавов с заранее заданными свойствами.

В работах академика С. Т. Кишкина были получены новые научные представления о природе легирования и прочности сталей. Им были сформулированы принципы получения высокопрочных и жаропрочных сталей и сплавов.

Больших достижений в области изучения алюминиевых и бериллиевых сплавов, а также композиционных материалов добился И. Н. Фридляндер. Под его руководством созданы алюминиевые сплавы с литием, обладающие уникальными свойствами.

Серьезный вклад в изучение проблемы мартенситного превращения сделал Г. В. Курдюмов (1902–1996). Им выполнены исследования по выявлению механизма мартенситного превращения, условий образования мартенсита, особенностей его кристаллической структуры. Он открыл явление термоупругого превращения при фазовых превращениях мартенситного типа (эффект Курдюмова), которое дало начало работам по разработке сплавов с памятью формы.

А. С. Завьялов (1905–1985) впервые установил, что в перлитном интервале температур непосредственно из аустенита образуется не равновесный феррит, как в то время считали, а пересыщенная углеродом α -фаза, которую А. С. Завьялов назвал в честь Д. К. Чернова – черновитом. А. С. Завьялов первым показал, что существует разновидность мартенсита, которая не имеет, как было принято считать, игольчатого строения. Эту структуру он назвал гарденитом.

Большой вклад в развитие металловедения внес В. Д. Садовский (1908–1991). Он раскрыл природу структурной наследственности стали при ее термической обработке, а также предложил режимы термообработки, позволяющие устранять крупнозернистую структуру стали, возникающую при литье, сварке, ковке и других процессах. Он исследовал и показал влияние легирующих элементов на кинетику изотермического превращения аустенита, на мартенситное превращение и распад остаточного аустенита при отпуске. В. Д. Садовский всесторонне изучил явление отпускной хрупкости сталей.

Значительных успехов в изучении процессов химико-термической обработки стали и в их практическом применении в отечественной промышленности добился Ю. М. Лахтин. Он по праву может быть отнесен к элите профессорско-преподавательского

корпуса России, а его известные учебники являются настольными книгами как для студентов, так и для преподавателей.

Неоспорим вклад в отечественную науку и в процесс формирования высококвалифицированных инженерных кадров А. П. Гуляева (1908–1998). Его глубокие исследования в области теории легирования стали, а также теории и практики ее термической обработки позволили решить ряд важных научных и практических проблем. А. П. Гуляев в течение длительного времени являлся главным редактором журнала «Металловедение и термообработка», а его неоднократно переизданный учебник «Металловедение» был лучшим учебником по металловедению на протяжении более 50 лет.

Наука о металлах все ближе подходит к тому состоянию, когда можно будет с использованием компьютеров прогнозировать и рассчитывать с достаточной точностью свойства новых уникальных сталей и сплавов.

Раздел I. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Г л а в а 1

ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

1.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Металлы и их сплавы повсеместно используются для конструкций машин, оборудования, инструмента и т. д. Несмотря на широкий круг искусственно созданных материалов, керамики, клеев, металлы служат основным конструкционным материалом и в обозримом будущем по-прежнему будут доминировать.

В природе металлы встречаются как в чистом виде, так и в рудах, оксидах и солях. В чистом виде встречаются химически устойчивые элементы (Pt, Au, Ag, Hg, Cu). Масса наибольшего самородка меди составляет 420 т, серебра – 13,5 т, золота – 112 кг.

Из 109 открытых элементов, представленных в периодической системе элементов Д. И. Менделеева (см. форзац), 22 являются неметаллами. Все элементы, расположенные левее жирной ступенчатой линии, проведенной от бора до астата (от № 5 до № 85) относятся к металлам, а правее – к неметаллам. Эта граница не является абсолютно строгой, среди элементов, расположенных вблизи границы, находятся и элементы, промежуточ-

ные между металлами и неметаллами, иногда называемые полуметаллами.

Металлические материалы обычно делятся на две большие группы: железо и сплавы железа (сталь и чугун) называют черными металлами, а остальные металлы и их сплавы – цветными. Кроме того, все цветные металлы, применяемые в технике, в свою очередь, делятся на следующие группы:

- легкие металлы Mg, Be, Al, Ti с плотностью до 5 г/см^3 ;
- тяжелые металлы Pb, Mo, Ag, Au, Pt, W, Ta, Ir, Os с плотностью, превышающей 10 г/см^3 ;
- легкоплавкие металлы Sn, Pb, Zn с температурой плавления соответственно 232, 327, 410°C ;
- тугоплавкие металлы W, Mo, Ta, Nb с температурой плавления существенно выше, чем у железа ($> 1536^\circ\text{C}$);
- благородные металлы Au, Ag, Pt с высокой устойчивостью против коррозии;
- урановые металлы, или актиноиды (актиниды), используемые в атомной технике;
- редкоземельные металлы (РЗМ) – лантаноиды, применяемые для модифицирования стали;
- щелочные и щелочноземельные металлы Na, K, Li, Ca в свободном состоянии применяются в качестве жидкометаллических теплоносителей в атомных реакторах; натрий также используется в качестве катализатора в производстве искусственного каучука, а литий – для легирования легких и прочных алюминиевых сплавов, применяемых в самолетостроении.

Свойства металлов разнообразны. Ртуть замерзает при температуре $-38,8^\circ\text{C}$, вольфрам выдерживает рабочую температуру до 2000°C ($T_{\text{пл}} = 3410^\circ\text{C}$), литий, натрий, калий легче воды, а иридий и осмий в 42 раза тяжелее лития. Электропроводность серебра в 130 раз выше, чем у марганца. Вместе с тем металлы имеют характерные общие свойства. К ним относятся:

- высокая пластичность;
- высокие тепло- и электропроводность;
- положительный температурный коэффициент электрического сопротивления, означающий рост сопротивления с повышением температуры, и сверхпроводимость многих металлов (около 30) при температурах, близких к абсолютному нулю;
- хорошая отражательная способность (металлы непрозрачны и имеют характерный металлический блеск);
- термоэлектронная эмиссия, т. е. способность к испусканию электронов при нагреве;
- кристаллическое строение в твердом состоянии.

1.2. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

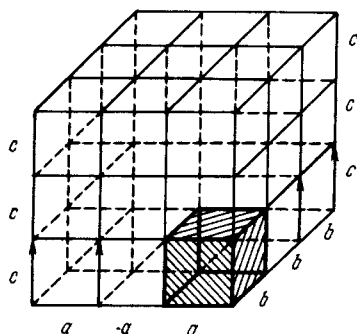
Общее свойство металлов и сплавов – их кристаллическое строение, характеризующееся определенным закономерным расположением атомов в пространстве. Для описания атомно-кристаллической структуры используют понятие кристаллической решетки, являющейся воображаемой пространственной сеткой с ионами (атомами) в узлах.

Атомно-кристаллическая структура может быть представлена изображением не рядом периодически повторяющихся объемов, а одной элементарной ячейкой. Так называется ячейка, повторяющаяся во всех трех измерениях. Трансляцией этого наименьшего объема можно полностью воспроизвести структуру кристалла (рис. 1.1).

В кристалле элементарные частицы (атомы, ионы) сближены до соприкосновения. Для упрощения пространственное изображение принято заменять схемами, где центры тяжести частиц представлены точками. В точках пересечения прямых линий располагаются атомы; они называются узлами решетки. Расстояния a , b и c между центрами атомов, находящихся в соседних узлах решетки, называют *параметрами*, или *периодами решетки*. Величина их в металлах порядка 0,1–0,7 нм, размеры элементарных ячеек 0,2–0,3 нм.

Для однозначного описания элементарной ячейки кристаллической решетки необходимо знание величин параметров a , b , c и углов между ними.

В 1848 г. французский ученый Бравэ показал, что изученные трансляционные структуры и элементы симметрии позволяют выделить 14 типов кристаллических решеток. Из 14 решеток Бравэ 7 являются простыми и строятся осевыми трансляциями к узлам ячейки, а 7 являются сложными и строятся трансляциями по точкам, находящимся либо в центре объема элементарной ячейки (объемноцентрированные), либо в центре грани ячейки (грани-



центрированные). 7 типов простых кристаллических решеток представлены на рис. 1.2. В большинстве случаев у реальных металлов решетки более сложные, так как элементарные частицы могут находиться не только в узлах, но и на их гранях и в центре решетки. На рис. 1.3 показаны три типа элементарных ячеек кристаллических решеток, наиболее харак-

Рис. 1.1. Кристаллическая решетка

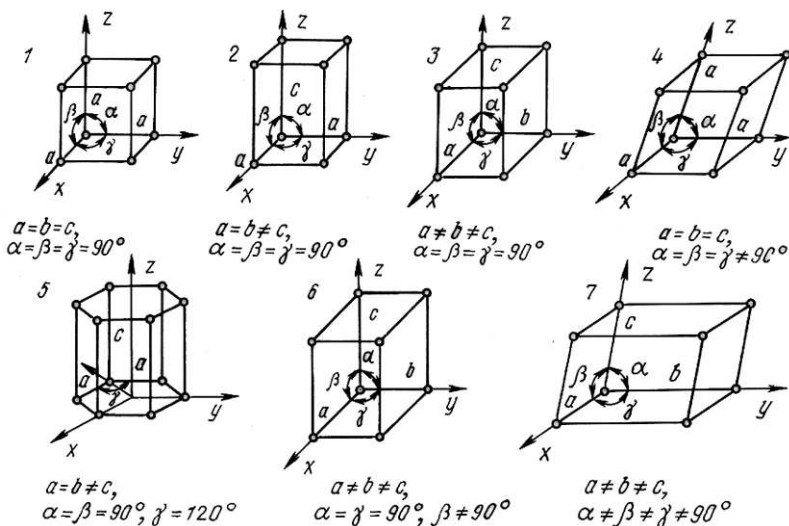


Рис. 1.2. Основные типы кристаллических решеток:

1 – кубическая; 2 – тетрагональная; 3 – ромбическая; 4 – ромбоэдрическая; 5 – гексагональная; 6 – моноклинная; 7 – триклинная

терных для металлов: объемноцентрированная кубическая (ОЦК), гранецентрированная кубическая (ГЦК) и гексагональная плотноупакованная (ГП), а также схемы упаковки в них атомов.

В кубической гранецентрированной решетке (ГЦК; А1) атомы расположены в вершинах куба и в центре каждой грани (рис. 1.3, а).

В кубической объемноцентрированной решетке (ОЦК;

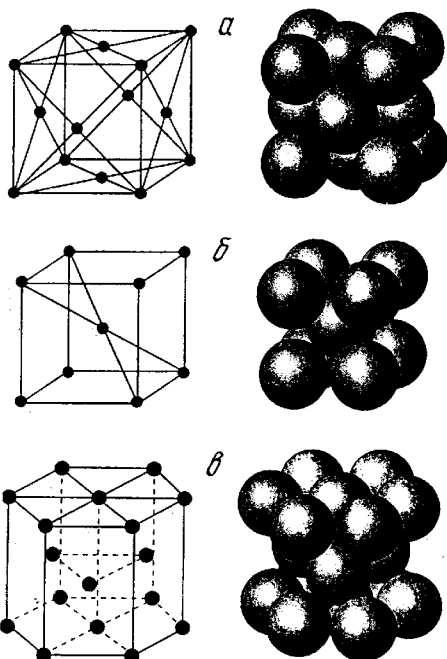


Рис. 1.3. Типы элементарных ячеек кристаллических решеток металлов и схемы упаковки в них атомов:

А1 – гранецентрированная кубическая (ГЦК); А2 – объемноцентрированная кубическая (ОЦК); А3 – гексагональная плотноупакованная (ГП) решетка

А2) атомы расположены в вершинах куба, а один атом – в центре его объема (рис. 1.3, б).

В гексагональной плотноупакованной решетке (ГП; А3) атомы расположены в вершинах и центре шестигранных оснований призмы, а три атома – в средней плоскости призмы (рис. 1.3, в).

Для характеристики кристаллических решеток введены понятия координационного числа и коэффициента компактности.

Координационным числом I_k называется число атомов, находящихся на наиболее близком равном расстоянии от данного атома. Для ОЦК решетки координационное число равно 8, для решеток ГЦК и ГП оно составляет 12. Из этого следует, что решетка ОЦК менее компактна, чем решетки ГЦК и ГП. В решетке ОЦК каждый атом имеет всего 8 ближайших соседей, а в решетках ГЦК и ГП их 12.

Если принять, что атомы в решетке представляют собой упругие соприкасающиеся шары, то нетрудно видеть, что в решетке помимо атомов имеется значительное свободное пространство. Плотность кристаллической решетки, т. е. объем, занятый атомами, характеризуется *коэффициентом компактности*.

Коэффициент компактности Q равен отношению суммарного объема атомов, входящих в решетку, к объему решетки:

$$Q = \frac{4\pi R^3 n}{3V} \cdot 100,$$

где R – радиус атома (иона); n – базис, или число атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку; V – объем элементарной ячейки.

Для простой кубической решетки $n = (1/8) \cdot 8 = 1$; $V = a^3 = (2R)^3$ и коэффициент компактности $Q = 52\%$.

Схема определения базиса ОЦК решетки приведена на рис. 1.4. На решетку ОЦК приходится два атома: один центральный и один как сумма от вершин куба, так как ячейке принадлежит $1/8$ атома от каждого угла.

Для ОЦК $n = (1/8) \cdot 8 + 1 = 2$. Учитывая, что атомы соприкасаются по диагонали куба, длина которой равна 4 атомным радиусам, параметр решетки равен $a = 4R\sqrt{3}$, а коэффициент компактности $Q_{\text{ОЦК}} = 68\%$.

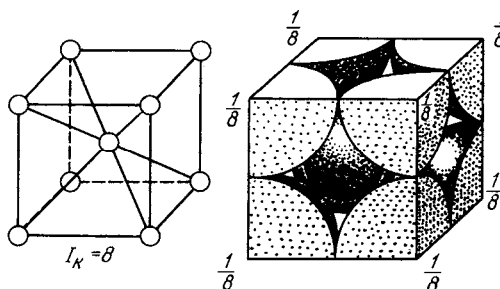


Рис. 1.4. Схема определения базиса ОЦК решетки

Рис. 1.5. Индексы Миллера

Плоскость (112) пересекает оси X , Y , Z на расстояниях 1, 1, $1/2$ единичных расстояний

Проведя аналогичные вычисления, найдем $Q_{ГЦК} = 74\%$, $Q_{ГП} = 74\%$.

Таким образом, решетки ГЦК и ГП более компактны, чем ОЦК.

Рассмотрим кристаллографические индексы (индексы Миллера). В кристаллографии положение атомных плоскостей в кристалле определяется отрезками, отсекаемыми этими плоскостями при их пересечении с осями координат X , Y , Z . Эти отрезки измеряются целыми числами m , n , p , равными длине ребер ячейки a , b , c , которые являются единичными расстояниями вдоль осей координат.

За индексы плоскостей принято брать обратные отрезки: $h = 1/m$, $k = 1/n$, $l = 1/p$. Эти числа заключают в круглые скобки.

Каждая плоскость простой кубической решетки пересекает только одну ось координат. Отсекаемые отрезки равны $(1, \infty, \infty)$, $(\infty, 1, \infty)$, $(\infty, \infty, 1)$, а обратные им величины соответственно $-(1, 0, 0)$; $(0, 1, 0)$; $(0, 0, 1)$. Тогда для плоскости (100): $1/1, 1/\infty, 1/\infty$; для плоскости (110): $1/1, 1/1, 1/\infty$; для плоскости (111): $1/1, 1/1, 1/1$.

Пример графического изображения плоскостей представлен на рис. 1.5. На рис. 1.6 представлен ряд плоскостей в одной простой кубической решетке. Плоскость (010) расположена параллельно плоскости XZ элементарной ячейки. Плоскость (110) пересекает оси X , Y на одинаковом расстоянии и параллельна оси Z . Плоскость (111) пересекает все оси на одинаковом расстоянии от начала координат. Если плоскость отсекает по осям отрицательные

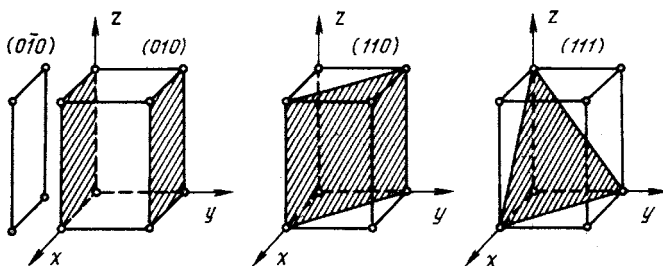
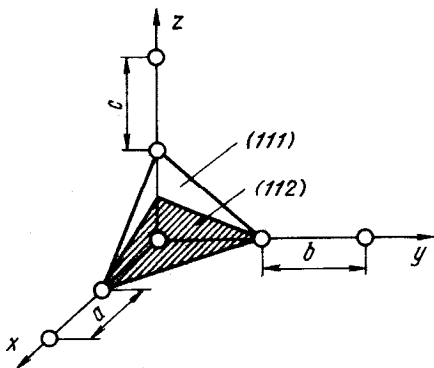


Рис. 1.6. Плоскости (010), (110), (111) и $(0\bar{1}0)$ в простой кубической ячейке

отрезки, то над соответствующей цифрой индекса ставится знак минус, например (0 $\bar{1}$ 0) на рис. 1.6.

Для рассмотрения явлений, происходящих в кристаллических телах, введены понятия индексов направлений расположения рядов атомов в кристаллической решетке. Кристаллические направления проходят через начало координат и узлы кристаллической решетки. Приняв за единицу длину ребра элементарной ячейки (период решетки), определяют координаты любой точки этого направления. Их обозначают простыми числами, пропорциональными координатам выбранной точки вдоль координатных осей, и заключают в квадратные скобки. Кристаллографические направления и их индексы в простой кубической решетке представлены на рис. 1.7.

В пространственной решетке помимо атомов имеется свободное пространство, образующее поры. Различают октаэдрические и тетраэдрические поры. Центры этих пор показаны маленькими точками на рис. 1.8.

Радиус октаэдрической поры ячейки А1 решетки ГЦК с коэффициентом компактности 74 % составляет 0,41 радиуса основного атома (иона), а радиус тетраэдрической – лишь 0,22. Поры локализованы в центре ячейки А1 и по середине ее ребер.

Решетка А2 ОЦК имеет коэффициент компактности 68 %. Радиус пор октаэдрического типа (6 в центре граней и 12 в середине ребер) составляет 0,154 радиуса атома. 24 поры тетраэдрического типа, расположенные по 4 на гранях ячейки, могут принимать «чужой» атом с радиусом 0,29 от радиуса атома основного металла.

Решетка А3 ГП также имеет коэффициент компактности 74 %. Радиусы 6 пор октаэдрического типа и 20 пор тетраэдрического типа составляют соответственно $r = 0,14R$ и $r = 0,225R$, где R – радиус основного атома ячейки.

Некоторые металлы при разных температурах могут иметь различную кристаллическую решетку. Способность металла существовать в различных кристаллических формах носит название *полиморфизма* или *аллотропии*. Принято обозначать полиморфную модификацию, устойчивую при более низкой температуре, индексом α (α -Fe), при более высокой β , затем γ и т. д.

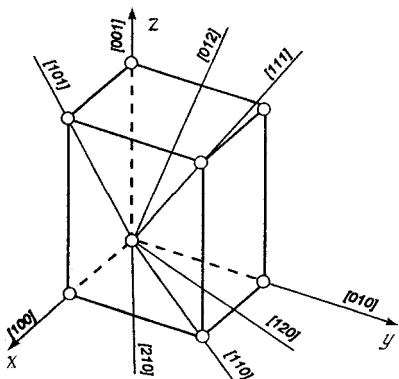


Рис. 1.7. Индексы кристаллографических направлений в простой кубической ячейке пространственной решетки

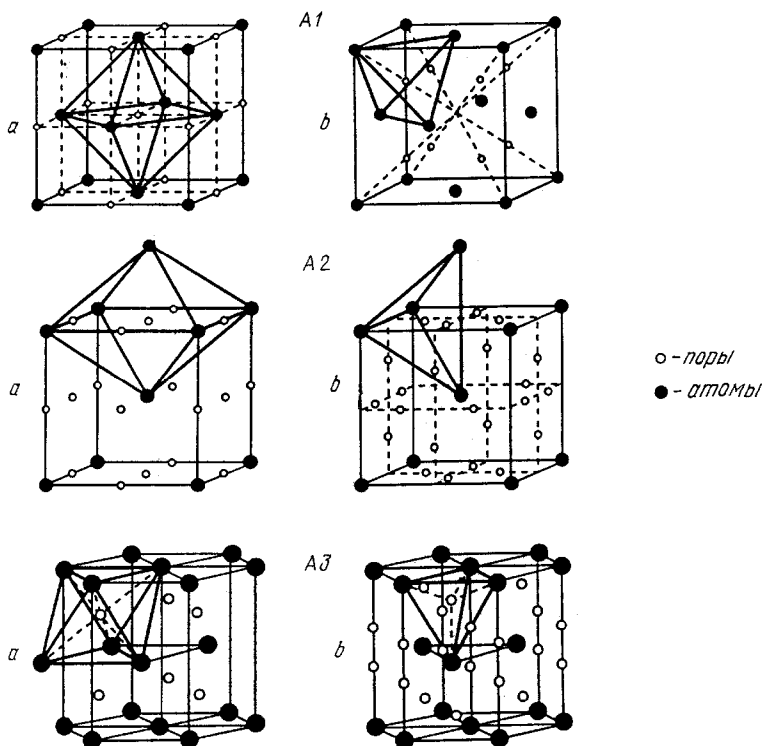


Рис. 1.8. Поры в кристаллических решетках (A1 – ГЦК; A2 – ОЦК; A3 – ГП):
a – октаэдрические; б – тетраэдрические

Известны полиморфные превращения железа: $\text{Fe}_\alpha \leftrightarrow \text{Fe}_\gamma$ ($\alpha\text{-Fe} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe}$), титана: $\text{Ti}_\alpha \leftrightarrow \text{Ti}_\gamma$ ($\alpha\text{-Ti} \leftrightarrow \gamma\text{-Ti}$) и других элементов.

Температура превращения одной кристаллической модификации в другую называется *температурой полиморфного превращения*.

При полиморфном превращении меняются форма и тип кристаллической решетки. Это явление называется *перекристаллизацией*. Так, при температуре ниже 911°C устойчиво Fe_α , в интервале $911\text{--}1392^\circ\text{C}$ устойчиво Fe_γ . При нагреве выше 911°C атомы решетки ОЦК перестраиваются, образуя решетку ГЦК. На явлении полиморфизма основана термическая обработка.

При переходе из одной полиморфной формы в другую меняются свойства, в частности плотность и соответственно объем вещества. Например, плотность Fe_γ на 3 % больше плотности Fe_α , а удельный объем соответственно меньше. Эти изменения объема необходимо учитывать при термообработке.

Полиморфизм олова явился одной из причин гибели полярной экспедиции английского исследователя Р. Скотта. Оловом были запаяны канистры с керосином. При низкой температуре произошло полиморфное превращение пластичного белого олова с образованием хрупкого порошка серого олова. Горючее вылилось, и на обратном пути экспедиция осталась без топлива. Превращение белого олова в серое называют «оловянной чумой».

Исследование физико-химической природы этого явления позволило разработать способы борьбы с ним. Добавки в олово таких элементов, как Bi, Pb и Sb, противодействуют восприимчивости олова к чуме.

Типы кристаллических решеток важнейших металлических элементов приведены в табл. 1.1.

Т а б л и ц а 1.1

Типы кристаллических решеток важнейших металлических элементов

А. Металлы с одним типом решетки

Тип решетки	Координационное число	Коэффициент компактности, %	Металл
ГЦК	12	74	Ag, Au, Pt, Cu, Al, Pb, Ni
ОЦК	8	68	Na, K, V, Nb, Cr, Mo, W
ГП	12	74	Be, Mg, Zn, Cd

Б. Металлы с полиморфным превращением

Металл	Тип решетки	Аллотропическая форма	Интервал температур существования данной модификации
Fe	ОЦК	α	До 911
	ГЦК	γ	911–1392
	ОЦК	δ	1392–1536
Co	ГПУ	α	До 477
	ГЦК	β	477–1430
Sn	Алмазная	α	До 13
	Тетрагональная объемноцентрированная	β	13–232
Mn	Кубическая сложная многоатомная	α	До 700
	Кубическая сложная многоатомная	β	700–1079
	Тетрагональная гранецентрированная	γ	1079–1143
Zr	ОЦК	δ	1143–1244
	ГПУ	α	До 862
	ОЦК	β	862–1852
Ti	ГПУ	α	До 882
	ОЦК	β	882–1668
U	Ромбическая	α	До 663
	Тетрагональная объемноцентрированная	β	663–764
	ОЦК	γ	764–1130

Свойства материалов зависят от природы атомов, из которых они состоят, и силы взаимодействия между ними. Аморфные материалы характеризуются хаотическим расположением атомов. Поэтому свойства их в различных направлениях одинаковы, или, другими словами, аморфные материалы изотропны. В кристаллических материалах расстояния между атомами в разных кристаллографических направлениях различны. Например, в ОЦК решетке в кристаллографической плоскости, проходящей через грань куба, находится всего один атом, так как четыре атома в вершинах одновременно принадлежат четырем соседним элементарным ячейкам: $(1/4) \cdot 4 = 1$ атом. В то же время в плоскости, проходящей через диагональ куба, будут находиться два атома: $1 + (1/4) \cdot 4 = 2$.

Из-за неодинаковой плотности атомов в различных направлениях кристалла наблюдаются разные свойства. Различие свойств в кристалле в зависимости от направления испытания называется *анизотропией*.

Разница в физико-химических и механических свойствах в разных направлениях может быть весьма существенной. При измерении в двух взаимно перпендикулярных направлениях кристалла цинка значения температурного коэффициента линейного расширения различаются в 3–4 раза, а прочности кристалла железа – более чем в два раза.

Анизотропия свойств характерна для одиночных кристаллов, или так называемых монокристаллов. Большинство же технических литых металлов, затвердевших в обычных условиях, имеют поликристаллическое строение. Они состоят из большого числа кристаллов или зерен (рис. 1.9, а). При этом каждое отдельное зерно анизотропно. Различная ориентировка отдельных зерен приводит к тому, что в целом свойства поликристаллического металла являются усредненными.

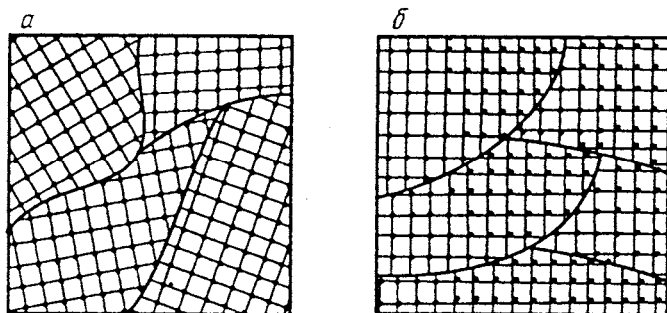


Рис. 1.9. Ориентировка кристаллических решеток в зернах литого металла (а) и после обработки давлением (б)

Поликристаллическое тело характеризуется *квазиизотропностью* – кажущейся независимостью свойств от направления испытания. Квазиизотропность сохраняется в литом состоянии. При обработке давлением (прокатке, ковке), особенно если она ведется без нагрева, большинство зерен металла приобретает примерно одинаковую ориентировку – так называемую текстуру (рис. 1.9,б), после чего металл становится анизотропным. Свойства деформированного металла вдоль и поперек направления главной деформации могут существенно различаться. Анизотропия может приводить к дефектам металла (расслою, волнистости листа). Анизотропию необходимо учитывать при конструировании и разработке технологии получения деталей.

1.3. ДЕФЕКТЫ СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛ

Идеальная кристаллическая решетка представляет собой многократное повторение элементарных кристаллических ячеек. Для реального металла характерно наличие большого количества дефектов строения, нарушающих периодичность расположения атомов в кристаллической решетке. Эти дефекты оказывают существенное влияние на свойства материала.

Различают три типа дефектов кристаллического строения: точечные, линейные и поверхностные.

Точечные дефекты

Точечные дефекты (рис. 1.10) характеризуются малыми размерами во всех трех измерениях. Величина их не превышает нескольких атомных диаметров. К точечным дефектам относятся: а) свободные места в узлах кристаллической решетки – вакансии (дефекты Шоттки); б) атомы, сместившиеся из узлов кристаллической решетки в межузельные промежутки, – дислоцированные атомы (дефекты Френкеля); в) атомы других элементов, находящиеся как в узлах, так и в междоузлиях кристаллической решетки, – примесные атомы.

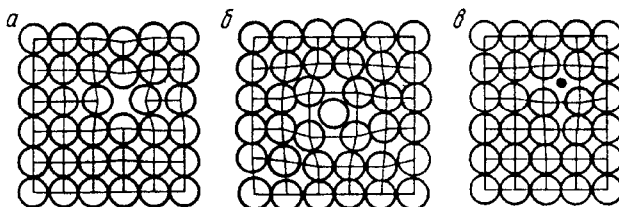


Рис. 1.10. Точечные дефекты в кристаллической решетке:

а – вакансия; б – дислоцированный атом; в – примесный атом внедрения

Точечные дефекты образуются в процессе кристаллизации под воздействием тепловых, механических, электрических воздействий, а также при облучении нейтронами, электронами, рентгеновскими лучами.

Вакансии и дислоцированные атомы могут появляться вследствие тепловых движений атомов. В характерных для металлов решетках энергия образования дислоцированных атомов значительно больше энергии образования тепловых вакансий. Поэтому основными точечными дефектами в металлах являются тепловые вакансии. При комнатной температуре концентрация вакансий сравнительно невелика и составляет около 1 на 10^{18} атомов, но резко повышается при нагреве, особенно вблизи температуры плавления. Точечные дефекты не закреплены в определенных объемах металла, они непрерывно перемещаются в кристаллической решетке в результате диффузии.

Косвенным доказательством образования вакансий в кристаллической решетке может служить простой эксперимент с нагревом двух одинаковых образцов алюминия до температуры, на несколько градусов меньшей его температуры плавления. Если охлаждение этих образцов провести с разной скоростью, то при комнатной температуре объем быстро охлажденного (закаленного) образца будет на 0,2 % больше, чем объем медленно охлажденного (отожженного) образца. Объясняется это тем, что при температуре, близкой к температуре плавления, благодаря диффузии части атомов к поверхности в металле образуется большое число вакансий. В случае медленного охлаждения большинство атомов успевает вернуться в исходное положение. При быстром охлаждении эти вакансии не успевают вернуться в исходное состояние и остаются в структуре закаленного образца. Если же закаленный образец вновь нагреть и медленно охладить, разница между объемами образцов исчезнет.

Присутствие вакансий объясняет возможность диффузии – перемещения атомов на расстояния, превышающие средние межатомные расстояния для данного металла. Перемещение атомов осуществляется путем обмена местами с вакансиями. Различают *самодиффузию* и *гетеродиффузию*. В первом случае перемещения атомов не изменяют их концентрацию в отдельных объемах, во втором – сопровождаются изменением концентрации. Гетеродиффузия характерна для сплавов с повышенным содержанием примесей.

Точечные дефекты приводят к локальным изменениям межатомных расстояний и, следовательно, к искажениям кристаллической решетки. При этом увеличивается сопротивление решетки дальнейшему смещению атомов, что способствует некоторому упрочнению кристаллов и повышает их электросопротивление.

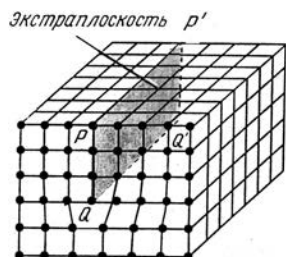
Вакансии, дислоцированные атомы и другие точечные дефекты обнаружены при исследовании металлов с помощью автоионного микроскопа, дающего увеличение свыше 10^6 раз.

Линейные дефекты

Линейные дефекты характеризуются малыми размерами в двух измерениях, но имеют значительную протяженность в третьем измерении. Наиболее важный вид линейных дефектов – дислокации (лат. *dislocation* – смещение).

Теория дислокаций была впервые применена в середине тридцатых годов XX века физиками Орована, Поляни и Тейлором для описания процесса пластической деформации кристаллических тел. Ее использование позволило объяснить природу прочности и пластичности металлов. Теория дислокаций дала возможность объяснить огромную разницу между теоретической и практической прочностью металлов. Интересно, что создание стройной теории дислокаций надолго определило возможность их практического обнаружения. Существование дислокаций было предсказано значительно раньше, чем было выявлено их присутствие в металле. Дислокации были обнаружены лишь с помощью электронного микроскопа благодаря сопутствующим деформациям или искажениям кристаллической решетки. При прохождении пучка электронов через такие искажения происходит дифракция электронов, подобная дифракции рентгеновских лучей.

На рис. 1.11 приведена схема участка кристаллической решетки с одной «лишней» атомной полуплоскостью, т. е. краевой дислокацией. Линейная атомная полуплоскость $PQ'P'$ называется *экстраплоскостью*, а нижний край экстраплоскости – *линией дислокации*. Если экстраплоскость находится в верхней части кристалла, то дислокацию называют положительной и обозначают знаком " $\perp$ ", если в нижней – то отрицательной и обозначают знаком " $\top$ ". Различие между дислокациями чисто условное. Перевернув кристалл, мы превращаем положительную дислокацию в отрицательную. Знак дислокации позволяет оценить результат их взаимодействия. Дислокации одного знака отталкиваются, а противоположного – притягиваются.



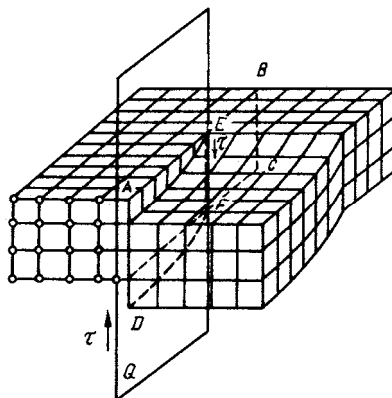
Из приведенных далее схем видно, что атомы над краевой дислокацией испытывают сжатие, а нижние атомы – растяжение. При прохождении пучка электронов

Рис. 1.11. Краевая дислокация

Рис. 1.12. Винтовая дислокация

через такое искажение решетки происходит дифракция. Дислокации выявляются также с помощью травления химическими реактивами. В местах выхода дислокаций на полированную поверхность металла скорость химического травления выше.

Помимо краевых дислокаций в кристаллах могут образовываться и винтовые дислокации (рис. 1.12). Винтовые дислокации



могут быть получены путем частичного сдвига атомных слоев по плоскости Q , который нарушает параллельность атомных слоев. Кристалл как бы закручивается винтом вокруг линии EF . Линия EF является линией дислокации. Она отделяет ту часть, где сдвиг еще не происходил. Винтовая дислокация, образованная вращением по часовой стрелке, называется правой, а против часовой стрелки – левой.

Вблизи линии дислокации атомы смещены со своих мест и кристаллическая решетка искажена, что вызывает образование поля напряжений: выше линии дислокации решетка сжата, а ниже растянута.

Энергия искажения кристаллической решетки характеризуется с помощью вектора Бюргерса. Этот вектор может быть получен, если, переходя от узла к узлу, обвести замкнутый контур в реальном кристалле, заключив дислокацию внутрь контура (рис. 1.13). Участок BC будет состоять из шести отрезков, а участок DA из пяти. Разница $BC - DA = b$, где b есть величина вектора Бюргерса.

Вектор Бюргерса краевой дислокации равен межатомному расстоянию и перпендикулярен линии дислокации. В случае винтовой дислокации он составляет ту же величину, но параллелен линии дислокации. Обведя контуром несколько дислокаций, сливающихся или перекрещивающихся в одной зоне, получим вектор Бюргерса, соответствующий сумме векторов Бюргерса каждой дислокации.

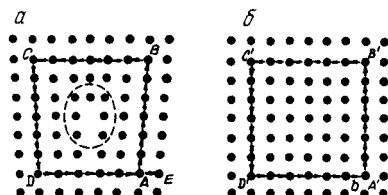


Рис. 1.13. Схема определения вектора Бюргерса для краевой дислокации:

a – решетка с дислокацией; b – решетка без дислокации

Вектор Бюргерса характеризует свойства дислокации, прежде всего ее способность к перемещению. Если дислокации имеют равные и противоположно направленные векторы Бюргерса, то они являются дислокациями разных знаков.

Дислокации образуются уже при кристаллизации металлов, а также в ходе пластической деформации и фазовых превращений. Плотность дислокаций может достигать большой величины. Под *плотностью дислокаций* ρ обычно понимают суммарную длину дислокаций $\sum l$, приходящуюся на единицу объема V кристалла: $\rho = \sum l / V$. Таким образом, плотность дислокаций ρ выражается в $\text{см}/\text{см}^3$, или см^{-2} . Для отожженных металлов плотность дислокаций составляет величину 10^3 – 10^6 см^{-2} , после холодной деформации она увеличивается до 10^{11} – 10^{12} см^{-2} , что соответствует примерно 1 млн. километров дислокаций в 1 см^3 .

Плотность дислокаций может быть определена экспериментально при больших увеличениях подсчетом числа выходов дислокаций на единицу площади предварительно протравленного металлографического шлифа, а также при изучении структуры тонких пленок на просвет в электронном микроскопе.

Установлено, что дислокации притягивают в свою зону атомы примесей, которые осаждаются в виде цепочки вдоль края экстраплоскости. Такие атомы снижают уровень упругих искажений дислокационной структуры. Цепочки инородных атомов образуют так называемые атмосферы Коттрелла, или облака Коттрелла. С повышением температуры облака Коттрелла рассеиваются. При понижении температуры до температуры, соответствующей пределу растворимости, они могут образовывать дисперсные выделения второй фазы.

Теоретическая и фактическая прочность

Использование теории дислокаций позволило объяснить большое расхождение между теоретической и фактической прочностью металлов. Теоретическая прочность должна быть пропорциональна произведению сил межатомной связи на число атомов в сечении кристалла.

Расчетное усилие для смещения одной части кристалла относительно другой оказалось на 2–3 порядка выше фактически затрачиваемого при пластической деформации металла. Так, теоретическая прочность железа составляет около 13 000 МПа, а фактическая – всего 250 МПа.

Такое расхождение теоретической и фактической прочности объясняется тем, что деформация происходит не путем одновременного смещения целых атомных плоскостей, а за счет постепенного

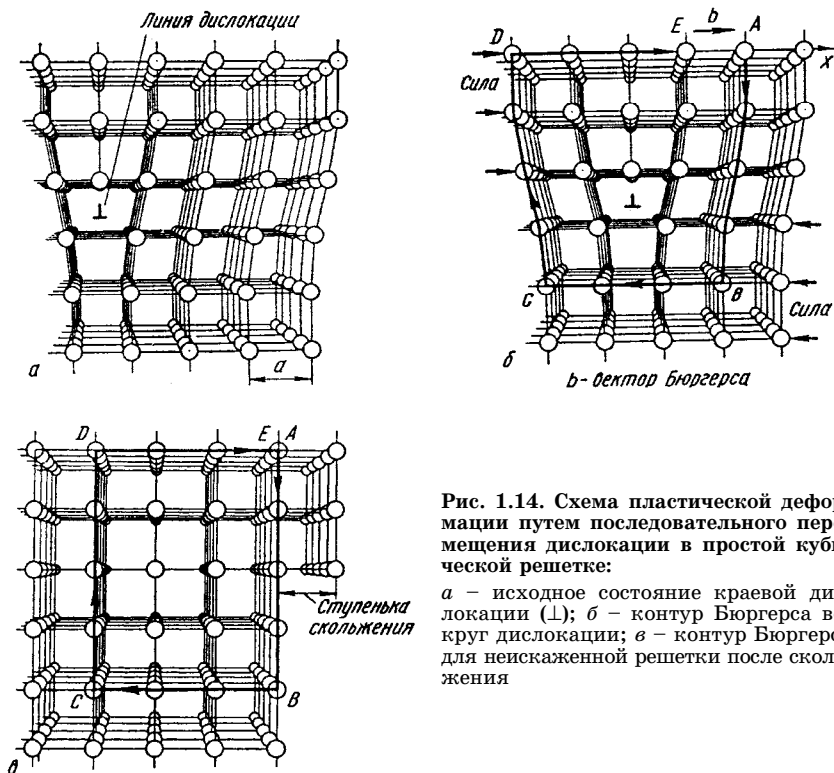


Рис. 1.14. Схема пластической деформации путем последовательного перемещения дислокации в простой кубической решетке:

a – исходное состояние краевой дислокации ($\perp$); b – контур Бюргерса вокруг дислокации; c – контур Бюргерса для неискаженной решетки после скольжения

перемещения дислокаций. Влияние дислокаций на процесс пластической деформации на примере краевых дислокаций показано на рис. 1.14. Пластический сдвиг является следствием постепенного перемещения дислокаций в плоскости сдвига. Распространение скольжения по плоскости скольжения происходит последовательно. Каждый элементарный акт перемещения дислокации из одного положения в другое совершается путем разрыва лишь одной вертикальной атомной плоскости. Для перемещения дислокаций требуется значительно меньшее усилие, чем для жесткого смещения одной части кристалла относительно другой в плоскости сдвига. При движении дислокации вдоль направления сдвига через весь кристалл происходит смещение верхней и нижней его частей на одно межатомное расстояние. В результате перемещения дислокация выходит на поверхность кристалла и исчезает. На поверхности остается ступенька скольжения.

В лекции о роли дислокаций Орован в качестве аналогии движения дислокаций указывал способы перемещения таких представителей животного мира, как дождевой червь или змея. Они



Рис. 1.15. Схема движения дислокации по аналогии с перемещением складки на ковре

скользят по поверхности земли, последовательно перемещая участки своего тела. При этом участки, через которые прошла волна возмущения, восстанавливают исходную форму. В случае пластического сдвига позади переместившейся дислокации атомная структура верхних и нижних слоев восстанавливает свою исходную конфигурацию.

Другой аналогией движения дислокаций является перемещение складки на ковре (рис. 1.15). Последовательное перемещение складки потребует значительно меньше усилий, чем перемещение всего ковра по поверхности пола, хотя в обоих случаях будет достигнут один и тот же результат – ковер переместится на одинаковое расстояние.

Дислокации легко перемещаются в направлении, перпендикулярном экстраплоскости. Чем легче перемещаются дислокации, тем ниже прочность металла, тем легче идет пластическая деформация.

Пластическая деформация кристаллических тел связана с количеством дислокаций, их шириной, подвижностью, степенью взаимодействия с дефектами решетки и т. д. Характер связи между атомами влияет на пластичность кристаллов. Так, в неметаллах с их жесткими направленными связями дислокации очень узкие, они требуют больших напряжений для старта – в 10^3 раз больше, чем для металлов. В результате хрупкое разрушение в неметаллах наступает раньше, чем сдвиг.

Таким образом, причиной низкой прочности реальных металлов является наличие в структуре материала дислокаций и других несовершенств кристаллического строения. Получение бездислокационных кристаллов приводит к резкому повышению проч-

ности материалов (рис. 1.16). Левая ветвь кривой соответствует созданию совершенных бездислокационных нитевидных кристаллов (так называемых «усов»), прочность которых близка к теоретической.

При ограниченной плотности дислокаций и других искажений кристаллической решетки процесс сдвига происходит тем легче, чем больше дислокаций находится в объеме металла.

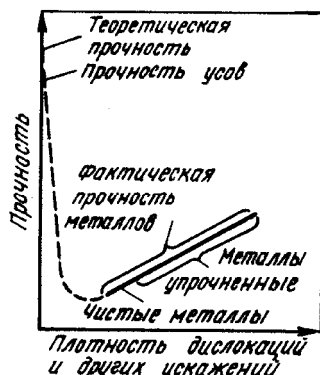


Рис. 1.16. Влияние искажений кристаллической решетки на прочность кристаллов

С ростом напряжений возрастает число источников дислокаций в металле и их плотность увеличивается. Помимо параллельных дислокаций возникают дислокации в разных плоскостях и направлениях. Дислокации воздействуют друг на друга, мешают друг другу перемещаться, происходит их аннигиляция (взаимное уничтожение) и т. д., что позволило Дж. Гордону образно назвать их взаимодействие в процессе пластической деформации «интимной жизнью дислокаций». С повышением плотности дислокаций их движение становится все более затрудненным, что требует увеличения прилагаемой нагрузки для продолжения деформации. В результате металл упрочняется, что соответствует правой ветви кривой рис. 1.16.

Упрочнению способствуют и другие несовершенства кристаллического строения, также тормозящие движение дислокаций. К ним относятся атомы растворенных в металле примесей и легирующих элементов, частицы выделений второй фазы, границы зерен или блоков и т. д. На практике препятствие движению дислокаций, т. е. упрочнение, создается введением других элементов (легированием), наклепом, термической или термомеханической обработкой. Снижение температуры также препятствует свободному перемещению дислокаций. При низких температурах прочность растет, а пластичность падает. Металл становится более прочным, но хрупким.

Таким образом, повышение прочности металлов и сплавов может быть достигнуто двумя путями: 1) получением металлов с более близким к идеальному строением кристаллической решетки, т. е. металлов, в которых отсутствуют дефекты кристаллического строения или же их число крайне мало; 2) либо, наоборот, увеличением числа структурных несовершенств, препятствующих движению дислокаций.

Поверхностные дефекты

Поверхностные дефекты имеют малую толщину и значительные размеры в двух других измерениях. Обычно это места стыка двух ориентированных участков кристаллической решетки. Ими могут быть границы зерен, границы фрагментов внутри зерна, границы блоков внутри фрагментов. Соседние зерна по своему кристаллическому строению имеют неодинаковую пространственную ориентировку решеток. Блоки повернуты друг по отношению к другу на угол от нескольких секунд до нескольких минут, их размер 10^{-5} см. Фрагменты имеют угол разориентировки не более 5° . Если угловая разориентировка решеток соседних зерен меньше 5° , то такие границы называются малоугловыми границами.

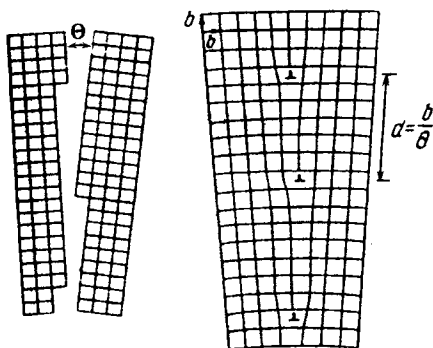


Рис. 1.17. Схема малоугловой границы между блоками

Такая граница показана на рис. 1.17. Все субзеренные границы (границы фрагментов и блоков) – малоугловые. Строение границ зерен оказывает большое влияние на свойства металла.

На рис. 1.18 показано, что границы зерен и фаз могут совпадать (когерентные), совпа-

дать частично (полукogerентные) и не совпадать (некогерентные).

Граница между зернами представляет собой узкую переходную зону шириной 5–10 атомных расстояний с наружным порядком расположения атомов. В граничной зоне кристаллическая решетка одного зерна переходит в решетку другого (рис. 1.19). Неупорядоченное строение переходного слоя усугубляется скоплением в этой зоне дислокаций и повышенной концентрацией примесей.

Плоскости и направления скольжения в соседних зернах не совпадают. Скольжение первоначально развивается в наиболее благоприятно ориентированных зернах. Разная ориентировка систем скольжения не позволяет дислокациям переходить в соседние зерна, и, достигнув границы зерен, они останавливаются. Напряжения от скопления дислокаций у границ одних зерен упруго

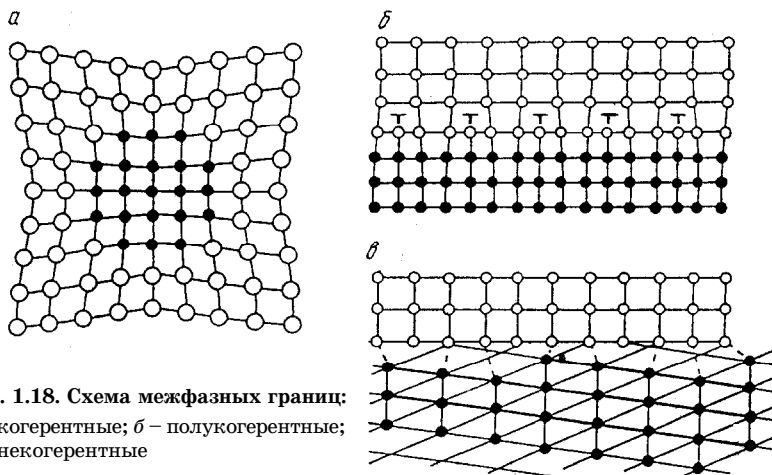
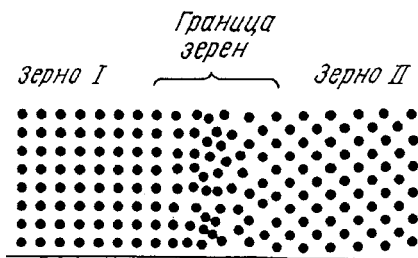


Рис. 1.18. Схема межфазных границ:
а – когерентные; б – полукogerентные;
в – некогерентные

Рис. 1.19. Схема строения зерен и границ между ними



распространяются через границы в соседние зерна, в результате чего в них приводятся в действие источники образования новых дислокаций (источники Франка – Рида). Происходит передача деформации от одних зерен к другим, подобно передаче эстафеты в легкоатлетических соревнованиях.

Вследствие того что границы зерен препятствуют перемещению дислокаций и являются местом повышенной концентрации примесей, они оказывают существенное влияние на механические свойства металла.

Под размером зерна принято понимать величину его среднего диаметра, выявляемого в поперечном сечении. Это определение условно, так как действительная форма зерна в металлах меняется в широких пределах – от нескольких микрометров до миллиметров. Средний размер зерна оценивается 10 баллами по специальной стандартизованной шкале и характеризуется числом зерен, приходящихся на 1 мм^2 поверхности шлифа, при увеличении в 100 раз (рис. 1.20).

Процесс пластического течения, а следовательно, и предел текучести зависят от длины свободного пробега дислокаций до «непрозрачного» барьера, т. е. границ зерен металла. Предел текучести σ_t связан с размером зерна d уравнением Холла – Петча: $\sigma_t = \sigma_0 + kd^{-1/2}$, где σ_0 и k – постоянные для данного металла. Чем мельче зерно, тем выше предел текучести и прочность металла. Одновременно при измельчении зерна увеличиваются пластичность и вязкость металла. Последнее особенно важно для металлических изделий, работающих при низких температурах. Повышенная пластичность и вязкость обусловлены более однородным составом и строением мелкозернистого металла, отсутствием в нем крупных скоплений, структурных несовершенств, способствующих образованию трещин.

Помимо перечисленных дефектов в металле имеются макродефекты объемного характера: поры, газовые пузыри, неметаллические включения, микротрещины и т. д. Эти дефекты снижают прочность металла.

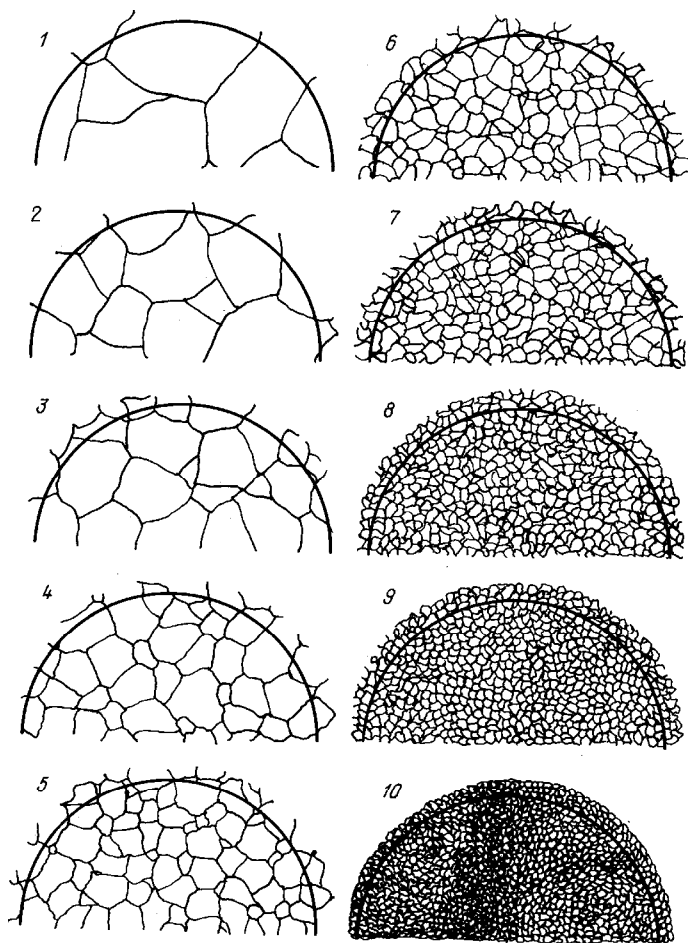


Рис. 1.20. Шкалы для определения величины зерна (ГОСТ 5639-82). $\times 50$

1.4. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОВ

Энергетические условия кристаллизации

Всякое вещество может находиться в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. Переход из одного состояния в другое происходит при определенной температуре, называемой соответственно температурой плавления, кристаллизации, кипения или сублимации.

Этот переход происходит при определенных условиях – температуре и давлении. При атмосферном давлении, характерном для большинства производственных процессов, основным параметром перехода является температура.

В газах отсутствует закономерность в расположении частиц, частицы движутся хаотически, причем газ стремится занять возможно больший объем. Твердые кристаллические тела имеют правильное строение, при котором атомы и ионы находятся в узлах кристаллических решеток (так называемый ближний порядок), а отдельные ячейки и блоки определенным образом ориентированы по отношению друг к другу (дальний порядок). В жидкостях определенная ориентировка распространяется не на весь объем, а лишь на небольшое число атомов, образующих сравнительно устойчивые группировки, или флуктуации. С понижением температуры устойчивость флуктуаций увеличивается, и они проявляют способность к росту. Таким образом, для жидкостей характерен только ближний порядок расположения атомов.

По мере увеличения температуры твердого тела растет подвижность атомов в узлах решетки, амплитуда колебаний увеличивается, и при достижении определенной температуры, называемой температурой плавления, атомы вырываются из узлов и решетка разрушается с образованием жидкой фазы. Температура плавления – важная константа, и информация о ней входит во все справочники: температура плавления ртути $-38,9^{\circ}\text{C}$; олова 232; цинка 419; алюминия 660; меди 1083; железа 1536°C и т. д. до температуры плавления вольфрама 3410°C .

Противоположная картина наблюдается при охлаждении жидкости и ее последующем затвердевании. При охлаждении жидкости, наоборот, подвижность атомов падает, и вблизи температуры плавления образуются группировки атомов, в которых атомы упакованы как в кристаллах. Эти группировки являются центрами кристаллизации или зародышами, на которых впоследствии нарастает слой кристаллов. При достижении температуры плавления – затвердевания вновь образуется кристаллическая решетка, и металл переходит в твердое состояние.

Переход металла из жидкого в твердое состояние при определенной температуре называется *кристаллизацией*.

Рассмотрим термодинамические условия кристаллизации. Энергетическое состояние любой системы характеризуется определенным запасом внутренней энергии, которая складывается из энергии движения молекул, атомов, электронов, внутриядерной энергии, энергии упругих искажений кристаллической решетки и других видов энергии.

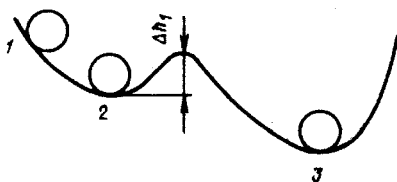


Рис. 1.21. Положение шарика в неравновесном (1), метастабильном (2) и стабильном (3) состояниях

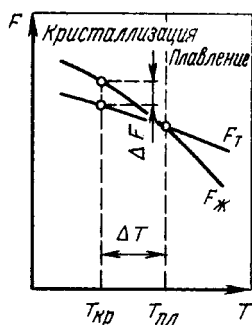
Свободной энергией является такая составляющая внутренней энергии, которая в изотермических условиях может быть превращена в работу. Свободная энергия изменяет свою величину при изменении температуры, плавлении, полиморфных превращениях и т. д.: $F = U - TS$, где F – свободная энергия; U – полная внутренняя энергия системы; T – температура; S – энтропия.

Согласно второму закону термодинамики, всякая система стремится к минимальному значению свободной энергии. Любой самопроизвольно текущий процесс идет только в том случае, если новое состояние более устойчиво, т. е. обладает меньшим запасом свободной энергии. Например, шарик стремится скатиться вниз по наклонной плоскости, понизив при этом свою свободную энергию. Естественно, что самопроизвольное возвращение шарика вверх по наклонной плоскости невозможно, так как при этом произойдет увеличение его свободной энергии (рис. 1.21).

Процесс кристаллизации подчиняется этому же закону. Металл затвердевает, если меньшей свободной энергией обладает твердое состояние, и плавится в том случае, когда меньшей свободной энергией обладает жидкое состояние.

Изменение свободной энергии жидкого и твердого состояния при изменении температуры показано на рис. 1.22. С повышением температуры величина свободной энергии обоих состояний уменьшается, но закон изменения свободной энергии различен для жидкого и твердого состояний вещества.

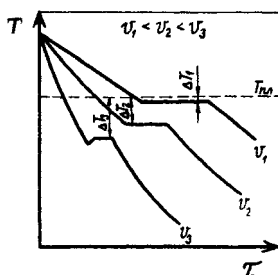
Различают теоретическую и фактическую температуру кристаллизации. T_s – теоретическая, или равновесная, температура кристаллизации, при которой $F_{ж} = F_{тв}$. При этой температуре равновероятно существование металла как в жидком, так и в твердом состояниях. Реальная же кристаллизация начнется только тогда, когда этот процесс будет термодинамически выгоден системе, при условии $\Delta F = F_{ж} - F_{тв}$,



для чего необходимо некоторое переохлаждение. Температура, при которой практически идет кристаллизация, называется

Рис. 1.22. Влияние температуры на изменение энергии Гельмгольца F (свободная энергия) жидкого и твердого металла

Рис. 1.23. Температурные кривые кристаллизации металла с различными скоростями охлаждения



фактической температурой кристаллизации $T_{кр}$. Разность между теоретической и фактической температурой кристаллизации называется степенью переохлаждения: $\Delta T = T_s - T_{кр}$. Чем больше степень переохлаждения ΔT , тем больше разность свободных энергий ΔF , тем интенсивнее будет идти кристаллизация.

Термические кривые, характеризующие процесс охлаждения с различными скоростями, приведены на рис. 1.23. При медленном охлаждении, соответствующем кривой v_1 , степень переохлаждения невелика и кристаллизация протекает при температуре, близкой к равновесной. Горизонтальная площадка на термической кривой объясняется выделением скрытой теплоты кристаллизации, которая компенсирует отвод тепла. С ростом скорости охлаждения (кривые v_2 , v_3) степень переохлаждения растет, и процесс кристаллизации протекает при все более понижающейся температуре. Помимо скорости охлаждения степень переохлаждения зависит от чистоты металла. Чем чище металл, тем выше степень переохлаждения.

Подобно тому как при затвердевании необходимо переохлаждение до фактической температуры кристаллизации, так и при плавлении происходит перегрев до достижения реальной температуры плавления.

Механизм процесса кристаллизации

Еще Д. К. Черновым было установлено, что процесс кристаллизации состоит из двух элементарных процессов: 1) зарождения центров кристаллизации; 2) роста кристаллов из этих центров.

При температурах, близких к температуре затвердевания, в жидком металле образуются небольшие группировки атомов, так называемые флуктуации, в которых атомы упакованы так же, как в твердых кристаллах. Из части этих флуктуаций образуются зародыши, или центры кристаллизации. С увеличением степени переохлаждения возрастает число центров кристаллизации, образующихся в единицу времени. Вокруг образовавшихся центров кристаллизации начинают расти кристаллы. Одновременно в жидкой фазе образуются новые центры кристаллизации. Увеличение общей массы затвердевшего металла происходит как за счет возникновения новых центров кристаллизации, так и за счет роста существующих. Схема последовательных этапов процесса затвердевания приведена на рис. 1.24, а–г.

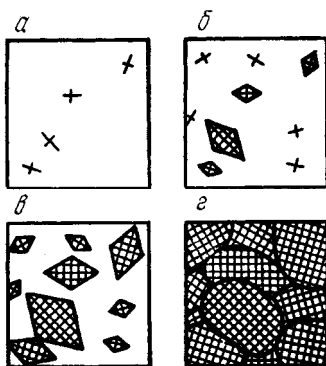


Рис. 1.24. Схема кристаллизации металла

Взаимным ростом кристаллов объясняется неправильная форма зерен. Реальные твердые кристаллы неправильной формы называются *кристаллитами*.

Суммарная скорость кристаллизации зависит от хода обоих элементарных процессов. Она определяется скоростью зарождения центров кристаллизации (СЗ) и скоростью роста кристаллов из этих центров (СР) (рис. 1.25). Величины СЗ и СР зависят от степени переохлаждения. При равновесной температуре $\Delta T = 0$ и $СЗ = 0$, $СР = 0$. С увеличением ΔT растет разность свободных энергий $\Delta F = F_{\text{ж}} - F_{\text{тв}}$, и при хорошей подвижности атомов СЗ и СР растут и достигают максимума. Последующее уменьшение СЗ и СР объясняется снижением подвижности атомов при снижении температуры. При малых значениях коэффициента диффузии затруднена перестройка атомов жидкости в кристаллическую решетку твердого тела. При очень сильном переохлаждении СЗ и СР равны нулю, и жидкость не кристаллизуется, а превращается в аморфное тело.

Для реальных металлов, как правило, реализуются лишь восходящие ветви кривых СЗ и СР, и с ростом ΔT увеличиваются скорости обоих процессов.

Если раньше аморфное состояние достигалось лишь для солей, силикатов, органических веществ, то в настоящее время с использованием специальных приемов достигаются высокая скорость охлаждения (более 10^6 °C/с) и стеклообразное состояние металла. Металлы в стеклообразном состоянии характеризуются особыми физико-механическими свойствами.

Зародышами кристаллизации могут быть флуктуации атомов основного металла, примеси, различные твердые частицы. В первом случае образуются гомогенные зародыши, в других – гетерогенные. Зарождение гомогенных центров кристаллизации требует значительного расхода энергии.

Для того чтобы зародыш обладал достаточной термодинамической и физической прочностью, он должен достичь соответ-

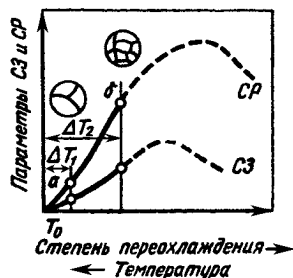


Рис. 1.25. Влияние степени переохлаждения на скорости зарождения и роста кристаллов

Рис. 1.26. Изменение энергии Гельмгольца в зависимости от размера зародыша

вующего критического размера r_k . Изменение свободной энергии при гомогенном зарождении центров кристаллизации описывается уравнением: $\Delta F = -4/3\pi r^3 \Delta F_V + 4\pi r^2 \sigma$, где ΔF_V — изменение объемной свободной энергии; σ — свободная поверхностная энергия.

Энергия, определяемая приведенной зависимостью, включает затраты на возникновение зародыша и образование поверхности раздела. Изменение энергии отрицательно, если процесс кристаллизации происходит при уменьшении свободной энергии, и положительно, если энергия системы увеличивается.

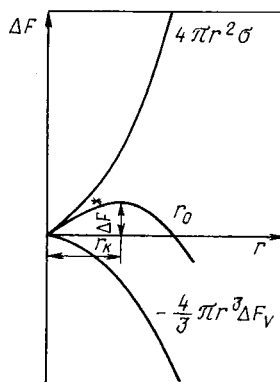
Графически эта зависимость имеет вид, представленный на рис. 1.26. Отсюда следует, что при $r < r_k$ зародыши не образуются, потому что ΔF положительна и ее величина растет; когда $r = r_k$, появление зародыша мало вероятно, так как все еще $\Delta F > 0$. Когда размер зародыша $r > r_k$, его роль в процессе кристаллизации становится определяющей, поскольку в этот момент $\Delta F < 0$. Это означает начало самопроизвольного процесса кристаллизации.

От соотношения скоростей зарождения и развития зависит размер зерен. При малом переохлаждении, например при заливке металла в земляную форму с малой теплопроводностью или подогретую металлическую форму, скорость роста велика, скорость зарождения сравнительно мала. В этом случае в объеме образуется сравнительно небольшое количество крупных кристаллов.

При увеличении ΔT в случае заливки жидкого металла в холодные металлические формы скорость зарождения возрастает, что приводит к образованию большого количества мелких кристаллов.

Размер зерна определяется не только степенью переохлаждения. Важную роль играют температура нагрева и разливки металла, его химический состав и особенно присутствие посторонних примесей. В реальных условиях самопроизвольное зарождение кристаллов в жидком металле затруднено. Источником образования зародышей служат различные твердые частицы: неметаллические включения, оксиды, продукты раскисления.

Чем больше примесей, тем больше центров, тем мельче зерна. Иногда в металл специально вводят вещества, которые при кристаллизации способствуют измельчению зерна. Эту операцию называют *модифицированием*. При введении в магниевые сплавы магнетита зерно



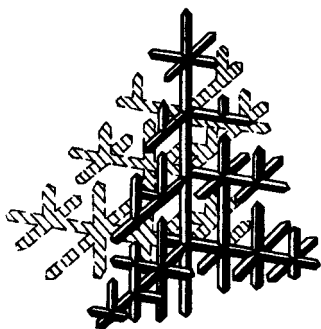


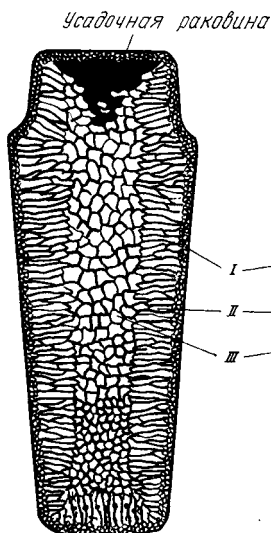
Рис. 1.27. Схема дендритного кристалла (по Д. К. Чернову)

уменьшается более чем в 10 раз: от 0,2–0,3 мм до 0,01–0,02 мм. Модификаторами для стали являются алюминий, ванадий, титан; для чугуна – магний.

При кристаллизации реальных слитков и отливок важную роль играет направление отвода тепла. Кристаллизация начинается от стенок формы или изложницы. В направлении отвода тепла, т. е. перпендикулярно к стенке формы, кристалл растет быстрее, чем в других направлениях. При этом образуются оси первого порядка. Одновременно на их ребрах происходит зарождение и рост перпендикулярных им осей второго порядка, затем третьего и т. д. В результате образуется разветвленный древовидный кристалл, называемый *дендритом* (рис. 1.27).

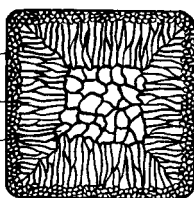
Так как при затвердевании имеет место так называемая избирательная кристаллизация, т. е. в первую очередь затвердевает более чистый металл, то границы зерен более обогащены примесями. Неоднородность химического состава в пределах дендрита называется *дендритной ликвацией*. В большей степени, чем другие элементы, ликвации подвержены углерод, сера, фосфор.

Строение слитка спокойной стали



Зерна (дендриты), образующиеся в стальном слитке, могут иметь различную форму, размеры и ориентировку. Строение стального слитка впервые описано Д. К. Черновым в 1878 г.

Схема строения слитка спокойной стали приведена на рис. 1.28. Структура



слитка состоит из трех зон: наружной мелкозернистой зоны I, зоны столбчатых кристаллов II и зоны равноосных кристаллов III.

Наружная мелкозернистая зона состоит из неориентированных в пространстве мелких кристаллов.

Рис. 1.28. Строение слитка спокойной стали

Ее образование обусловлено резким перепадом температур: жидкий металл – холодные стенки изложницы. Металл в этой зоне сильно переохлаждается, в нем образуется большое число центров кристаллизации, и он приобретает мелкозернистое строение.

После образования корковой зоны условия теплоотвода меняются, температурный градиент в прилегающем слое жидкого металла падает и снижается степень переохлаждения. В результате из сравнительно небольшого числа центров кристаллизации в направлении отвода тепла, т. е. перпендикулярно к стенке изложницы, начинают расти столбчатые кристаллы, образующие вторую зону. Развитие их в стороны сдерживается соседними дендритами.

Третья зона – зона равноосных кристаллов. В центре слитка нет определенной направленности отвода тепла. Здесь зародышами обычно являются различные мелкие твердые частицы, отесненные при кристаллизации к центру слитка.

Относительное распределение в объеме слитка столбчатой и равноосной зон очень важно. В зоне столбчатых кристаллов металл более плотный, но в местах их стыка он имеет малую прочность. Кристаллизация, при которой зоны столбчатых кристаллов стыкуются, называется *транскристаллизацией*.

Для цветных металлов транскристаллизация полезна, так как металл становится плотнее и при его высокой пластичности трещины при деформации не образуются. Транскристаллизация стали нежелательна, так как на стыке двух кристаллов при деформации могут образоваться трещины.

Основными дефектами слитка являются усадочная раковина, усадочная пористость и ликвация. Усадочная пористость обычно образуется вблизи усадочной раковины и по оси слитка. Образование усадочной раковины и усадочной пористости обусловлено тем, что все металлы, кроме висмута, имеют в твердом состоянии меньший удельный объем, чем в жидком.

Г л а в а 2

ДЕФОРМАЦИЯ И РАЗРУШЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

2.1. СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Различают физические, химические, технологические и механические свойства. Физические свойства определяют поведение материалов в тепловых, гравитационных, электромагнитных и радиационных полях. К физическим свойствам относятся плотность, теплоемкость, температура плавления, термическое расширение, магнитные характеристики, теплопроводность, электропроводность.

Под химическими свойствами понимают способность материалов вступать в химическое взаимодействие с другими веществами, сопротивляемость окислению, проникновению газов и химически активных веществ. Характерным примером химического взаимодействия среды и металла является коррозия.

Технологические свойства металлов и сплавов характеризуют их способность подвергаться горячей и холодной обработке, в том числе при выплавке, горячем и холодном деформировании, обработке резанием, термической обработке и особенно сварке. При рассмотрении свойств отдельных видов материалов их технологичности будет уделено соответствующее внимание.

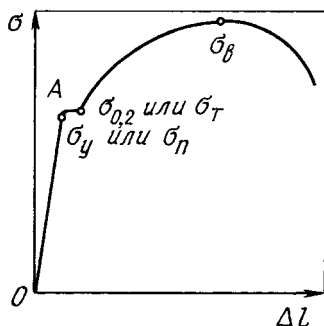
Целесообразность применения тех или иных материалов определяется не только их свойствами, но и их стоимостью.

При конструировании изделий в первую очередь руководствуются механическими свойствами материалов. Механические свойства материалов характеризуют их способность сопротивляться деформированию и разрушению под воздействием различного рода нагрузок. Механические нагрузки могут быть статическими, динамическими и циклическими. Кроме того, материалы могут подвергаться деформации и разрушению как при разных температурах, так и в различных, в том числе агрессивных, средах.

2.2. УПРУГАЯ И ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ

Деформацией называется изменение формы и размеров тела под действием напряжений. Деформация, возникающая при сравнительно небольших напряжениях и исчезающая после снятия нагрузки, называется *упругой*, а сохраняющаяся – *остаточной*, или *пластической*. При увеличении напряжений деформация может заканчиваться разрушением.

На диаграмме растяжения (рис. 2.1) упругая деформация характеризуется линией OA . Выше точки A нарушается пропорциональность между напряжением и деформацией. Рост напряжения приводит не только к упругой, но и к остаточной пластической деформации.



Упругая и пластическая деформации в своей физической основе принципиально отличаются одна от другой. При упругой деформации происходит обратимое смещение атомов из положений равновесия в кристаллической

структуре. При пластической деформации происходит необратимое смещение атомов из положений равновесия в кристаллической структуре.

Рис. 2.1. Диаграмма растяжения

решетке. Упругая деформация не вызывает заметных остаточных изменений в структуре и свойствах металла. После снятия нагрузки сместившиеся атомы под действием сил притяжения (при растяжении) или отталкивания (при сжатии) возвращаются в исходное равновесное положение, и кристаллы приобретают первоначальную форму и размеры. Упругие свойства материалов определяются силами межатомного взаимодействия.

В основе пластической деформации лежит необратимое перемещение одних частей кристалла относительно других. После снятия нагрузки исчезает лишь упругая составляющая деформации. Пластичность, т. е. способность металлов перед разрушением претерпевать значительную пластическую деформацию, является одним из важнейших свойств металлов. Благодаря пластичности осуществляется обработка металлов давлением. Пластичность позволяет перераспределять локальные напряжения равномерно по всему объему металла, что уменьшает опасность разрушения.

Для металлов характерно большее сопротивление растяжению или сжатию, чем сдвигу. Поэтому процесс пластической деформации обычно представляет собой процесс скольжения одной части кристалла относительно другой по кристаллографической плоскости или плоскостям скольжения с более плотной упаковкой атомов, где наименьшее сопротивление сдвигу. Скольжение осуществляется в результате перемещения в кристалле дислокаций. В результате скольжения кристаллическое строение перемещающихся частей не меняется (рис. 2.2).

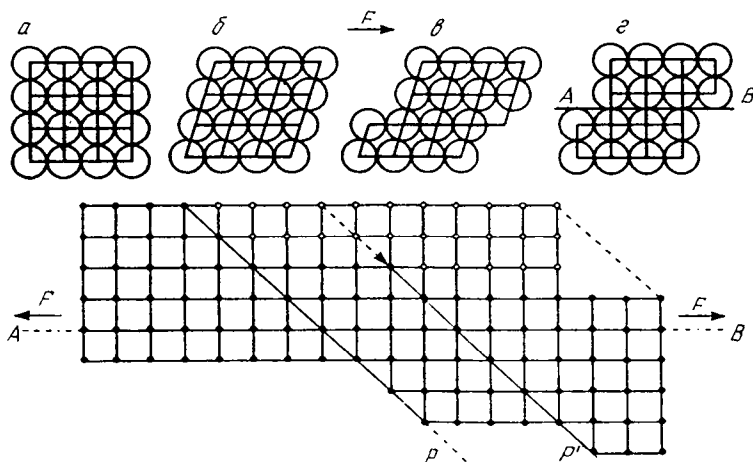


Рис. 2.2. Схема пластической деформации скольжением:

a – исходное состояние; *б* – упругодеформированное состояние; *в* – упруго- и пластически деформированное состояние; *г* – состояние после пластической (остаточной) деформации по плоскости *AB*; *F* – усилие

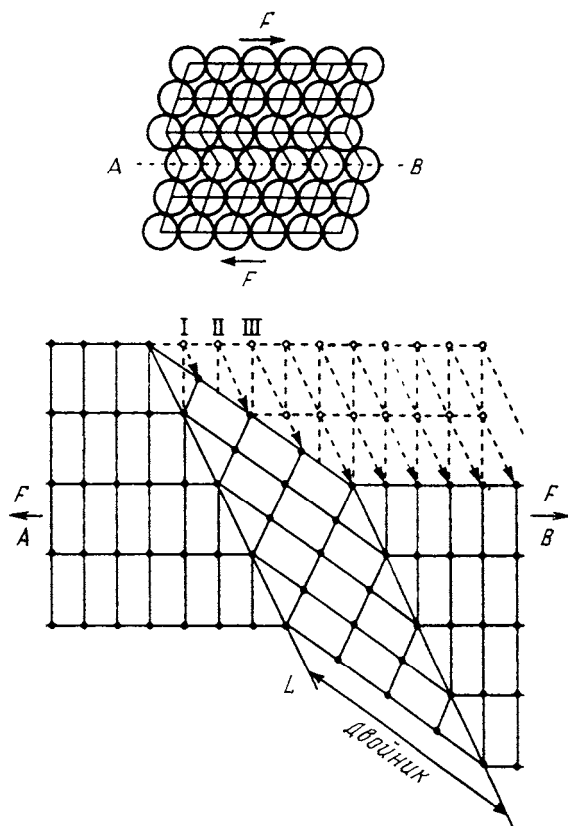


Рис. 2.3. Пластическая деформация двойникованием:
 F – усилие; AB – плоскость перемещения

Другим механизмом пластической деформации является двойникование. Как и скольжение, двойникование осуществляется за счет сдвига, однако в этом случае происходит сдвиг части кристалла в положение, соответствующее зеркальному отображению несдвинутой части (рис. 2.3). Двойникование, подобно скольжению, сопровождается прохождением дислокаций сквозь кристалл. При деформации двойникованием напряжение сдвига выше, чем при скольжении. Двойники обычно возникают тогда, когда скольжение по тем или иным причинам затруднено. Деформация двойникованием обычно наблюдается при низких температурах и высоких скоростях приложения нагрузки, так как в этих случаях для скольжения необходимо высокое напряжение сдвига. Двойники более характерны для металлов с ГП решеткой (Ti, Mg, Zn).

В соответствии с дислокационной концепцией процессы скольжения и двойникования осуществляются не одновременным сдвигом одной атомной плоскости относительно другой, а последовательным перемещением дислокаций в плоскости сдвига. Благодаря тому, что для перемещения дислокаций требуются значительно меньшие усилия, чем для жесткого смещения атомных плоскостей, фактическое напряжение сдвига значительно меньше теоретического.

Величина напряжения, необходимого для осуществления пластической деформации, зависит от скорости деформирования и температуры. С увеличением скорости деформирования достижение заданной деформации требует больших напряжений, а при повышении температуры значение необходимых напряжений снижается. Таким образом, пластическая деформация является термически активируемым процессом. При понижении температуры предел текучести большинства металлов растет. Металлы с ГЦК решеткой имеют значительно меньшую зависимость предела текучести от температуры, чем металлы с другими типами решеток.

2.3. ХРУПКОЕ И ВЯЗКОЕ РАЗРУШЕНИЕ

Заключительная стадия деформирования материалов – стадия разрушения – стала объектом исследования сравнительно недавно, так как раньше считали, что после появления трещин в материале изделие нельзя использовать. Разрушение рассматривалось как заключительная мгновенная стадия нагружения, которая не может быть остановлена. В настоящее время выявлено, что стадия разрушения с момента появления повреждения может составлять до 90 % долговечности конструкции.

Толчком к систематическому изучению механики разрушения явились участвовавшие случаи аварий и катастроф судов, мостов, резервуаров, летательных аппаратов и других конструкций, в свою очередь обусловленные применением высокопрочных материалов и усложнением условий их работы.

Разрушение твердого тела представляет собой процесс разделения его на части под действием нагрузки, который также может сопровождаться термическими, радиационными, коррозионными и другими воздействиями. На атомном уровне разрушение представляет собой разрыв межатомных связей с образованием новых поверхностей. Если разрыв межатомных связей происходит перпендикулярно плоскости разрушения, то происходит разрушение сколом или отрывом. Если разрыв связей идет под действием силы, приложенной параллельно плоскости разрушения, то происходит разрушение сдвигом или скольжением. В металлах может

иметь место и тот, и другой вид разрушения, что определяется главным образом их кристаллической структурой. Кроме того, характер разрушения зависит от температуры, скорости деформации, напряженного состояния, чистоты металла и т. д.

В зависимости от степени пластической деформации перед разрушением различают два основных вида разрушений: хрупкое и вязкое. При вязком разрушении металл претерпевает перед разрушением не только упругую, но и значительную пластическую деформацию. При отсутствии пластической деформации или при ее незначительном развитии происходит хрупкое разрушение.

Хрупкое разрушение происходит путем отрыва или скола, когда плоскость разрушения перпендикулярна нормальным напряжениям (рис. 2.4). Под действием нормальных напряжений происходит упругая деформация кристаллической решетки, а после достижения предельной степени ее искажения происходит последовательный разрыв межатомных связей с отрывом одной атомной плоскости от другой, т. е. разрушение металла. Разрушение начинается от какого-либо дефекта, вблизи которого развивается концентрация напряжений, превосходящих теоретическую прочность металла. Концентрация напряжений K пропорциональна остроте дефекта и его длине: $K = 2\sqrt{l/r}$, где l – длина дефекта; r – радиус закругления в его вершине. Концентрации напряжений способствует образование как внутренних, так и наружных дефектов – надрезов различной остроты и длины (рис. 2.5).

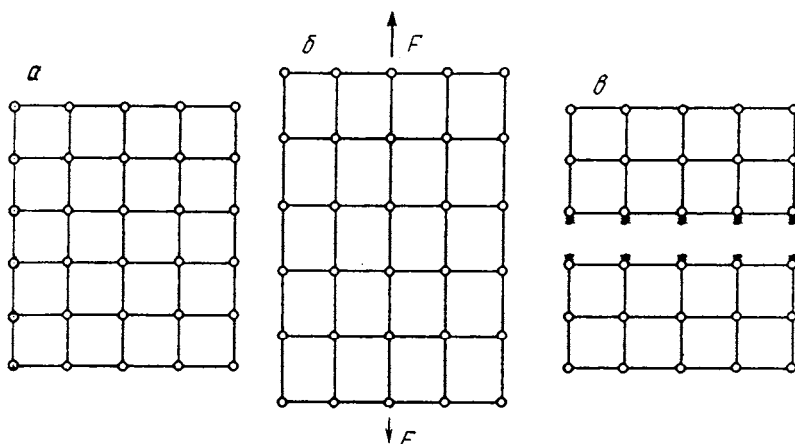


Рис. 2.4. Схема разрушения путем отрыва:

a – исходное состояние; *б* – упругая деформация; *в* – хрупкое разрушение (отрыв)

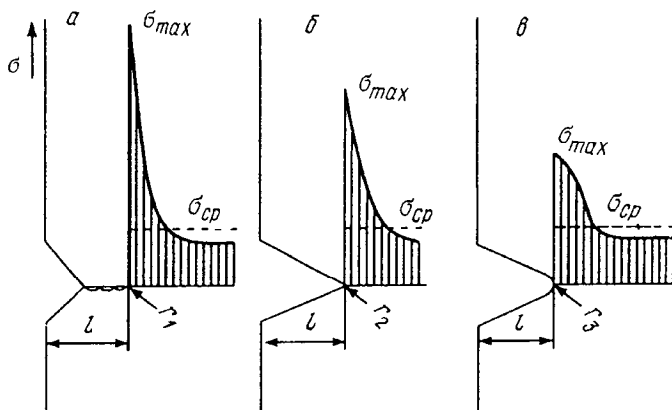


Рис. 2.5. Концентрация напряжений $\sigma_{\max}$ в устье дефекта:

a – трещина; $б$ – острый надрез; $в$ – закругленный надрез; $r_1 < r_2 < r_3$; $\sigma_{\text{ср}}$ – средний уровень напряжений

У достаточно пластичных металлов, характеризующихся релаксацией напряжений, местной концентрации напряжений вблизи несплошностей оказывается недостаточно, и развитие трещин скола не происходит.

Вязкое разрушение происходит путем сдвига под действием касательных напряжений. Плоскость скольжения расположена под углом 45° к направлению главных нормальных напряжений.

Чисто сдвиговое вязкое разрушение характерно для таких аморфных материалов, как глина; чисто хрупкое разрушение свойственно идеально упругим материалам, например алмазу. Однако большинству реальных материалов одновременно присуще и вязкое, и хрупкое разрушение, а разделение на отдельные виды разрушения условно проводится по преобладанию того или иного типа.

Характерными признаками вязкого и хрупкого разрушения являются энергоемкость, т. е. величина работы разрушения, вид трещины и поверхности излома и скорость распространения трещины.

При разрушении по хрупкому механизму затрачивается значительно меньшая работа на процесс самого разрушения, чем при вязком. Начавшееся хрупкое разрушение является самопроизвольным процессом. Оно происходит за счет высвобождения накопленной в системе упругой энергии, и поэтому для распространения трещины не требуется подвод энергии извне. При хрупком разрушении затрата энергии на образование новых поверхностей в результате раскрытия трещины меньше, чем освобождающаяся при этом накопленная упругая энергия. При вязком разрушении

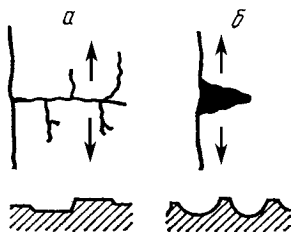


Рис. 2.6. Вид трещины и схемы разрушения (сечение перпендикулярно поверхности излома):

a – хрупкое; *б* – вязкое

затрачивается значительно большая работа. Для развития вязкого разрушения необходим непрерывный внешний подвод энергии, расходуемой на пластическое деформирование металла впереди растущей трещины и преодоление возникающего при этом упрочнения. При этом работа, затрачиваемая на пластическую деформацию, значительно превышает работу собственно разрушения.

При хрупком разрушении магистральная разделяющая тело трещина имеет малый угол раскрытия (острая трещина), пластическая деформация вблизи поверхности разрушения почти полностью отсутствует (рис. 2.6). При вязком разрушении трещина имеет большой угол раскрытия (тупая трещина), поверхность разрушения характеризуется значительной степенью пластической деформации.

При низких температурах межзеренные границы обычно прочнее самих зерен, и поэтому у большинства металлов при низких температурах разрушение имеет транскристаллитный характер и проходит по зернам, а не по границам между ними. При повышенных температурах межзеренные границы обычно слабее зерен. Поэтому разрушение при повышенных температурах имеет, как правило, межкристаллитный характер (рис. 2.7).

Микроизлом при хрупком разрушении имеет блестящую гладкую поверхность. Плоские грани расколотых кристаллических зерен придают металлический блеск хрупкому излому. Электронно-микроскопическое исследование обнаруживает “речные узоры”, или “ручьистое” строение излома, являющееся следствием взаимодействия движущейся трещины с дефектами кристалла, а также наличие предпочтительных кристаллографических ориентировок фасеток скола. Излом при вязком разрушении имеет матовый волокнистый характер без металлического блеска. Электронно-микроскопическое исследование обнаруживает характерное “чашечное” строение излома.

Для хрупкого разрушения характерна высокая скорость распространения трещины, достигающая приблизительно 0,4 скорости распространения звука в металле. Отсюда скорость распространения хрупкой трещины для стали должна составлять около $2 \cdot 10^3$ м/с. Скорость распространения вязкой трещины значительно ниже и определяется скоростью нарастания напряжений.

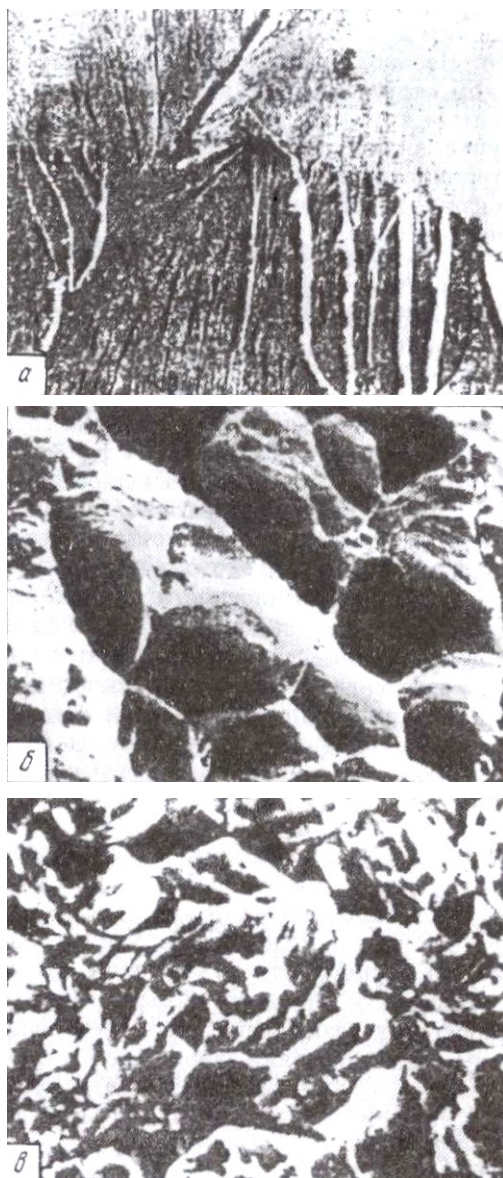


Рис. 2.7. Микроструктура изломов:

а – хрупкий ручьевый излом; *б* – вязкий чашечный излом CuNi20; *в* – квази-хрупкий излом литой стали при 77 К

С помощью рассмотренных признаков можно определить характер разрушения детали или конструкции (вязкий или хрупкий механизм). Необходимость квалификации характера разрушения в каждом отдельном случае обусловлена тем, что меры борьбы с вязким и хрупким разрушением принципиально различны. В случае вязкого разрушения необходимо повышать прочность материала. При хрупком разрушении надо, наоборот, увеличивать вязкость и пластичность, при необходимости даже снижая прочность. Наиболее опасно хрупкое разрушение.

Разрушение сколом можно разделить на три фазы: зарождение микротрещины, ее подрастание до критического размера и распространение через соседние зерна. Уровень разрушающих напряжений определяется наиболее энергоемкой фазой. В относительно чистых металлах – это зарождение и начальное подрастание трещины. В металлах, содержащих включения, первые две стадии протекают сравнительно легко, но затем трещина сдерживается границами зерен. По этой причине в таких металлах часто наблюдают зарождение и торможение множества трещин до момента неустойчивого распространения одной из них.

Существует ряд моделей дислокационного механизма зарождения трещины (рис. 2.8). Согласно общей модели Зинера, краевые дислокации движутся по плоскости скольжения к препятствию, например к границе зерна, двойника, межфазной границе и т. д. Если при подходе они не могут одолеть этот “непрозрачный” барьер, то образуется нагромождение дислокаций и в этом месте возникает концентрация напряжений. При этом напряжение в локальной зоне может во много раз превысить приложенное напряжение. После того как напряжения превысят силы межатомной связи материала, возникает микротрещина.

Следующей стадией разрушения является подрастание зародышевой микротрещины до трещины критического размера, когда будет достигнуто критическое соотношение между действующим напряжением и длиной трещины.

Существует несколько моделей докритического подрастания трещины. Трещина может расти за счет того, что при своем движении поглощает другие дислокационные микротрещины. Росту трещины способствует взаимодействие полей напряжения у ее вершины. Таким образом, стадии зарождения микротрещины и ее

подрастания до критического размера являются следствием движения дислокаций, т. е. пластической деформации металла.

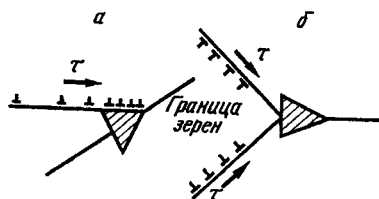


Рис. 2.8. Дислокационные модели зарождения микротрещин:

a – модель Зинера – Стро; *б* – модель Коттрелла

Критический размер трещины характеризуется концентрацией напряжений в ее устье, достигающей уровня прочности металла. При достижении трещиной критической длины ее дальнейшее распространение происходит лавинно без заметной пластической деформации и без подвода энергии извне.

2.4. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ХАРАКТЕР РАЗРУШЕНИЯ

Один и тот же материал в зависимости от условий деформации может разрушаться по хрупкому или вязкому механизму. Характер разрушения зависит от влияния различных факторов как связанных, так и не связанных со свойствами материала.

Различают внешние и внутренние факторы. К внешним факторам относятся температура, тип надреза или концентратора напряжений, условия и скорость нагружения, характер окружающей среды, форма и размеры детали. К внутренним факторам, присущим материалу, относятся тип кристаллической решетки, химический состав, структура и размер зерна, зависящие от технологии предшествующей обработки.

Внешние факторы. Влияние температуры на характер разрушения хорошо иллюстрируется схемой, предложенной А. Ф. Иоффе и развитой Н. Н. Давиденковым (рис. 2.9). Согласно этой схеме, смена одного вида разрушения другим определяется соотношением значений предела текучести σ_T и разрушающего напряжения $\sigma_{отр}$. Температурные зависимости σ_T и $\sigma_{отр}$ имеют различный характер, так как в соответствии с этой схемой предел текучести и разрушающее напряжение друг с другом не связаны.

Напряжение трения кристаллической решетки или сопротивление Набарро σ_0 , входящее в уравнение Холла – Петча для предела текучести, связано с температурой материала следующей зависимостью: $\sigma_0 = B e^{-\beta T}$, где B и β – постоянные.

Разрушающее напряжение, в первом приближении соответствующее сопротивлению отрыва, может быть определено по формуле: $\sigma_{отр} = (4G\gamma/k)d^{-1/2}$, где G – модуль сдвига, $G = E/[2(1 + \mu)]$; E – модуль упругости; μ – коэффициент Пуассона; γ – эффективная поверхностная энергия разрушения; k – постоянная; d – диаметр зерна.

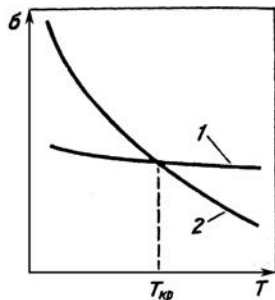


Рис. 2.9. Схема вязко-хрупкого перехода по Иоффе – Давиденкову:

1 – разрушающее напряжение; 2 – напряжение течения, или сопротивления сдвигу; $T_{кр}$ – критическая температура хрупкости

С понижением температуры напряжение трения решетки, а следовательно, и предел текучести резко возрастают. В противоположность этому ни один из членов в правой части уравнения для сопротивления отрыву не зависит существенно от температуры, поэтому в первом приближении разрушающее напряжение является температурно независимым.

В процессе нагружения при определенной температуре напряжение может достичь раньше величины либо σ_t , либо $\sigma_{отр}$. Если раньше будет достигнуто σ_t , то произойдет пластическая деформация, которая при дальнейшем росте напряжений приведет к разрушению. Если раньше будет достигнуто $\sigma_{отр}$, то произойдет хрупкое разрушение.

Точка пересечения σ_t и $\sigma_{отр}$ делит схему Иоффе – Давиденкова на две температурные области: левее этой точки располагается область хрупких разрушений материала ($\sigma_{отр} < \sigma_t$), правее – область вязких разрушений ($\sigma_{отр} > \sigma_t$). Температуру, при которой предел текучести становится равным разрушающему напряжению, называют *температурой вязко-хрупкого перехода* или *критической температурой хрупкости* и обозначают $T_{кр}$.

К недостаткам схемы Иоффе – Давиденкова относится сложность и недостоверность определения сопротивления отрыву, а также то, что фактически при всех температурах испытания хрупкому разрушению предшествует более или менее выраженная пластическая деформация. Процессы хрупкого разрушения и пластической деформации в металлах взаимосвязаны. Вместе с тем схема наглядна и хорошо описывает феноменологию вязко-хрупкого перехода. Эта схема больше отвечает современным представлениям, если под сопротивлением отрыву понимать не среднее, а локальное сопротивление хрупкому разрушению; под пределом текучести – также локальное сопротивление пластической деформации.

Способность материала хрупко разрушаться с понижением температуры называется *хладноломкостью*. Помимо температуры, она зависит от влияния многих факторов. Хладноломкость проявляется при определенных условиях и является не свойством, а состоянием материала. Основной характеристикой хладноломкости является критическая температура хрупкости. С помощью этой характеристики оценивают и сопротивление хрупкому разрушению материала. Критическая температура хрупкости не является константой материала и определяется целым рядом факторов.

Анализ причин хрупких разрушений показал, что трещины хладноломкости обычно начинаются от надразов, являющихся концентраторами напряжений. Надразом является любое нару-

шение непрерывности металла. К надрезам относятся дефекты сварных соединений (пористость, непровары, пустоты по сечению шва), поверхностные царапины, неметаллические включения, газовые раковины. Надрезами могут быть технологические отверстия и резкие переходы сечений в детали. Надрезы создают в металле сложное напряженное состояние, стесненность пластической деформации и концентрацию напряжений (рис. 2.10). Сложное напряженное состояние проявляется в том, что под действием растягивающих сил напряжения возникают не только в продольном, но и в поперечном направлениях.

Стесненность пластической деформации приводит к увеличению сопротивления пластической деформации, т. е. к росту σ_T . Чем острее и глубже надрез, тем более стеснена пластическая деформация, тем выше σ_T . Под влиянием надрезов металл разрушается хрупко при более высокой температуре.

Чувствительность к надрезу и трещине, являющейся предельным выражением надреза, относится к числу важнейших характеристик работоспособности металла. С повышением прочности металла растет чувствительность к надрезу.

С увеличением скорости нагружения также возрастает опасность хрупкого разрушения. Чем ниже температура металла, тем более сильное влияние оказывает скорость деформирования.

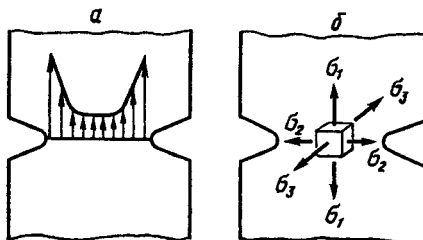
Окружающая среда может влиять на изменение поверхностной энергии разрушения материала и оказывать коррозионное воздействие. Кроме того, в среде, содержащей водород, происходит водородное охрупчивание металлов. Растрескивание при коррозии под напряжением и насыщенность водородом увеличивают хрупкость металла и смещают критическую температуру хрупкости в область более высоких значений.

Чем больше сечение образца, тем больше стесненность пластической деформации. Увеличение объемности напряженного состояния приводит к повышению предела текучести.

Появление дефектов в материале подчиняется вероятностным законам, вследствие чего прочность детали должна иметь статическую природу. С увеличением размера образца возрастает вероятность появления опасных дефектов.

На ослабление сечений с увеличением размеров накладывается действие металлургии-

Рис. 2.10. Концентрация растягивающих напряжений в вершине надреза (а) и схема объемного напряженного состояния в сечении надреза (б)



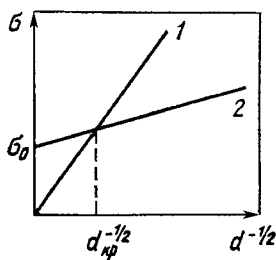


Рис. 2.11. Влияние размера зерна на предел текучести σ_t и разрушающее напряжение $\sigma_{отр}$ низкоуглеродистой стали при 77 К:

$$1 - \sigma_{отр} = (4G \gamma / k) d^{-1/2}; \quad 2 - \sigma_t = \sigma_0 + k d^{-1/2}$$

ческих факторов из-за большего развития ликвации, пористости, различия в размерах зерен, меньшей степени проработки структуры при ковке, прокатке или термической обработке.

Внутренние факторы. Склонность к хрупкому разрушению при низких температурах зависит от кристаллической структуры металла.

Металлы с кристаллической решеткой объемноцентрированного куба (стали на основе α -железа, вольфрам, хром, молибден и др.), а также некоторые металлы с гексагональной плотноупакованной решеткой (цинк, кадмий, магний) относятся к хладноломким материалам. Чистый титан имеет решетку ГП, но сохраняет пластичность и при низких температурах. Металлы с решеткой гранецентрированного куба (аустенитные стали на основе γ -железа, медь, алюминий, никель) не склонны к хладноломкости.

Размер зерна металла имеет важное значение для предела текучести, сопротивления хрупкому разрушению и для температуры вязко-хрупкого перехода. Измельчение зерна существенно понижает критическую температуру хрупкости.

Процесс течения металла зависит от среднего расстояния, на которое перемещаются дислокации, прежде чем они будут заблокированы у границ зерен.

На рис. 2.11 показана зависимость σ_t и $\sigma_{отр}$ от размера зерна. У мелкозернистых образцов предел текучести меньше разрушающего напряжения. Чем мельче зерно, т. е. больше параметр $d^{-1/2}$, тем больше $\Delta\sigma = \sigma_{отр} - \sigma_t$. Если размер зерен больше $d_{кр}$, то для данных условий испытания (температуры, скорости и др.) будет иметь место хрупкое разрушение. Изменением технологии выплавки и разлива, пластической деформации и термической обработки можно влиять на размер зерна и тем самым управлять свойствами металла и его хладостойкостью.

2.5. НАКЛЕП И РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Наклеп. После снятия нагрузки, превышающей предел текучести, в образце останется остаточная деформация. При повторном нагружении возрастает предел текучести металла и уменьшается его способность к пластической деформации, т. е. происходит

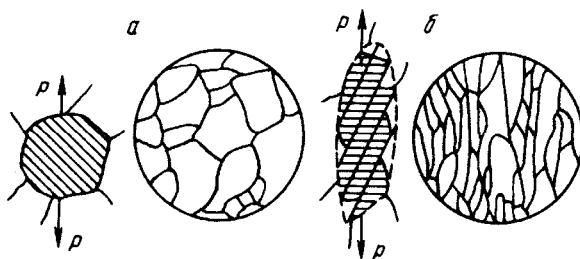
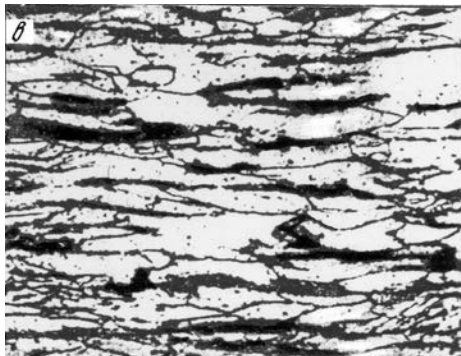


Рис. 2.12. Изменение формы зерен в результате деформации:

а, б — схема формы зерен до и после деформации; *в* — микроструктура низкоуглеродистой стали марки 15 после деформации. $\times 150$



упрочнение металла. Упрочнение металла под действием пластической деформации называется *наклепом*.

При деформации зерна меняют свою форму и ориентировку, образуя волокнистую структуру с преимущественной ориентировкой кристаллов. Происходит разворот беспорядочно ориентированных зерен осями наибольшей прочности вдоль направления деформации. Зерна деформируются и сплющиваются, вытягиваясь в направлении действующих сил P , образуя волокнистую или слоистую структуру (рис. 2.12). Ничтожно малый размер пачек скольжения создает иллюзию ровной границы деформированного зерна (на рис. 2.12, *б* показана штриховой линией). Преимущественная кристаллографическая ориентировка зерен вдоль направления деформации называется *текстурой металла*. Чем больше степень деформации, тем большая часть зерен получает преимущественную ориентировку. Образование текстуры способствует появлению анизотропии свойств вдоль и поперек направления волокон.

С ростом степени деформации механические свойства (σ_B , σ_T , $HВ$), характеризующие сопротивление деформации, повышаются, происходит деформационное упрочнение, а способность к пластической деформации (δ , ψ) падает (рис. 2.13). Предел текучести растет более интенсивно, чем временное сопротивление, и по мере

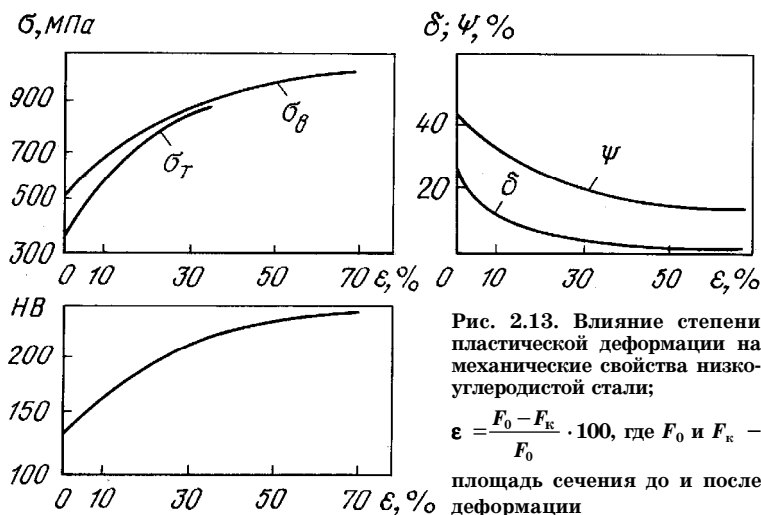


Рис. 2.13. Влияние степени пластической деформации на механические свойства низкоуглеродистой стали;

$$\epsilon = \frac{F_0 - F_K}{F_0} \cdot 100, \text{ где } F_0 \text{ и } F_K -$$

площадь сечения до и после деформации

увеличения степени пластической деформации значения обеих характеристик сближаются. В результате наклепа механические свойства меняются весьма существенно: например, при степени деформации $\epsilon = 70\%$ среднеуглеродистой стали ее временное сопротивление $\sigma_{\text{в}}$ увеличивается примерно в два раза, а относительное удлинение δ уменьшается с 30 до 2%. Стальная проволока, полученная холодным волочением при степени деформации 80–90%, приобретает значение $\sigma_{\text{в}} = 4000$ МПа, что не может быть достигнуто легированием и термической обработкой.

Упрочнение при наклепе объясняется существенным повышением плотности дислокаций, характерным для процесса пластической деформации. Плотность дислокаций после холодной деформации увеличивается на несколько порядков по сравнению с плотностью дислокаций отожженного металла, достигая величины 10^{11} – 10^{12} см⁻². Одновременно в процессе пластической деформации увеличивается количество точечных несовершенств – вакансий и дислоцированных атомов. С ростом плотности дислокаций и несовершенств кристаллического строения затрудняется свободное перемещение дислокаций. Дополнительные барьеры для дислокаций создаются за счет деформации зерен и дробления блоков. Все эти факторы способствуют упрочнению металла при наклепе.

Одновременно в результате пластической деформации существенно изменяются физико-механические свойства металлов. Наклепанный металл имеет меньшую плотность, более высокое электросопротивление, меньшую теплопроводность; у него падает ус-

тойчивость против коррозии. Металлы с ГЦК решеткой при наклепе упрочняются более сильно, чем металлы с ОЦК решеткой.

Сверхпластичность металлов. Сверхпластичностью называют способность металлов и сплавов в определенных условиях к значительной равномерной пластической деформации ($\delta > 100\%$) без деформационного упрочнения (наклепа).

Различают несколько видов сверхпластичности:

- Мелкозернистая структурная сверхпластичность проявляется в металлах и сплавах с очень мелким зерном (от 0,5 до 5 мкм) при малых скоростях деформирования (10^{-3} – 10^{-4} с $^{-1}$) и температурах более $0,4T_{пл}$, где $T_{пл}$ – температура плавления, К. Сдвиговая деформация при этом не происходит, металл почти не наклепывается, зерна практически не меняют свою форму, а как бы перекатываются, меняясь своими соседями. По образному сравнению А. П. Гуляева, этот процесс подобен пересыпанию картошки из одного мешка в другой.
- Субкритическая сверхпластичность наблюдается при температурах несколько ниже температур фазовых полиморфных превращений или вблизи температуры плавления. Этот вид сверхпластичности обусловлен тем, что непосредственно перед фазовым превращением или плавлением происходит резкое изменение свойств без изменения структуры; например, модуль нормальной упругости снижается в 2–3 раза (рис. 2.14).

Для технического применения более перспективен метод мелкозернистой структурной сверхпластичности.

При сверхпластической деформации не происходит местной локализации деформации и связанного с ним утончения шейки образца. В самом начале формирования шейки в этом месте металл упрочняется и возрастает сопротивление его течению, благодаря

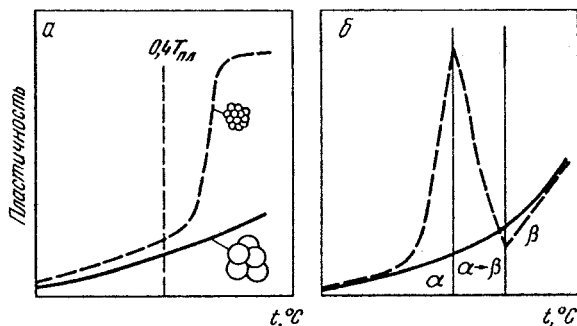


Рис. 2.14. Мелкозернистая структурная (а) и субкритическая (б) сверхпластичность; сплошные линии – ожидаемая пластичность, штриховые – сверхпластичность

чему дальнейшее образование шейки прекращается. Этот процесс непрерывно повторяется, перемещаясь по всей длине образца, что позволяет избежать локализации деформации в каком-нибудь определенном участке. Такую квазиравномерную деформацию называют *эффектом бегущей шейки*. Благодаря этому эффекту можно достичь очень больших удлинений при растяжении образцов.

Получение ультрамелкого зерна и его сохранение в процессе обработки давлением достигается в случае применения двухфазных сплавов с одинаковым объемным соотношением фаз и максимальным развитием межфазных поверхностей, тормозящих взаимный рост зерен. Этому также способствует образование дисперсных выделений, являющихся барьерами для движения их границ. Необходимым условием реализации сверхпластичности является нагрев штампов до температуры обработки и малая скорость процесса деформации.

Явление сверхпластичности используют при объемной изотермической штамповке титановых $\alpha + \beta$ сплавов, двухфазных латуней, сплавов алюминия с цинком и цирконием и др. Благодаря сверхпластичности возможно за одну операцию штамповки получить детали сложной формы, уменьшить трудоемкость и снизить себестоимость изделий.

Рекристаллизационные процессы в металлах и сплавах. Рост числа дефектов кристаллического строения и возникновение внутренних напряжений в результате наклепа приводит к тому, что свободная энергия металла растет, и он приходит в неравновесное, неустойчивое состояние. Длительная выдержка при комнатной температуре, а тем более нагрев, должны способствовать переходу металла в более устойчивое структурное состояние.

Прежде всего уже при небольшом нагреве (до 400 °С для железа) происходит снятие искажений кристаллической решетки, уменьшение плотности дислокаций за счет их аннигиляции, уменьшение количества вакансий, снижение внутренних напряжений. Однако видимых изменений структуры не происходит и вытянутая форма зерен сохраняется. Этот процесс называют *возвратом металла*. При возврате прочность уменьшается на 20–30 % по сравнению с исходным состоянием, а пластичность несколько увеличивается.

Возврат завершается полигонизацией, механизм которой состоит в следующем. В результате наклепа дислокации оказались беспорядочно распределенными в плоскостях скольжения внутри зерен. При нагреве до температуры, достаточной для процесса самодиффузии, дислокации противоположных знаков аннигилируют, а дислокации одного знака перегруппировываются в дислокационные стенки с образованием ячеистой структуры (рис. 2.15).

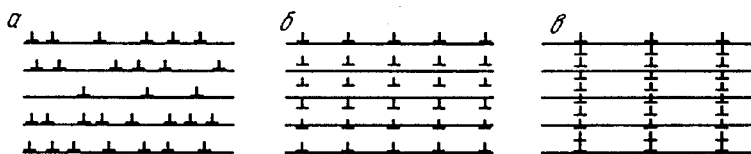


Рис. 2.15. Перегруппировка одноименных дислокаций (полигонизация)

В зернах поликристалла образуются субграницы, разделяющие субзерна (полигоны), свободные от дислокаций.

Укрупнение субзерен с увеличением длительности выдержки или повышении температуры нагрева металла (рис. 2.16) приводит к дальнейшему снижению прочности. При последующем нагреве происходит изменение микроструктуры наклепанного металла (рис. 2.17). С ростом температуры подвижность атомов растет, и образуются новые зерна вместо ориентированной волокнистой структуры. Образование новых равноосных зерен называется *рекристаллизацией*.

Процесс рекристаллизации протекает в две стадии. Различают первичную, или рекристаллизацию обработки, и собирательную рекристаллизацию. *Рекристаллизацией обработки*, или *первичной рекристаллизацией*, называют процесс образования новых равноосных зерен. Новые зерна возникают на границах блоков и старых зерен, т. е. там, где решетка наиболее искажена при наклепе. Процесс первичной рекристаллизации термодинамически выгоден, так как переход деформированного металла в более устойчивое равновесное состояние сопровождается уменьшением

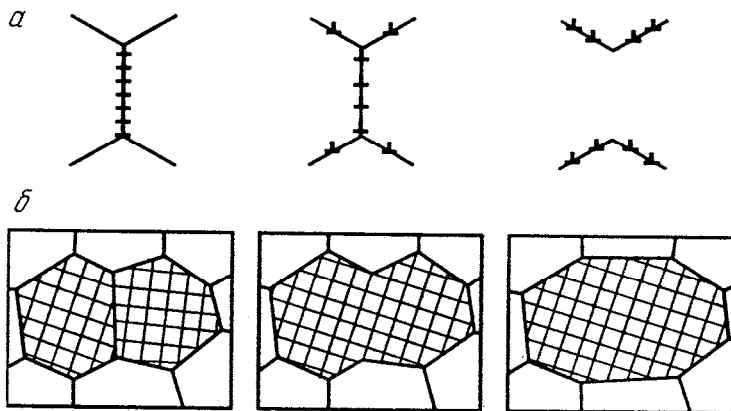


Рис. 2.16. Схема коалесценции субзерен:

а – исчезновение границ; б – слияние субзерен и изменение их ориентации

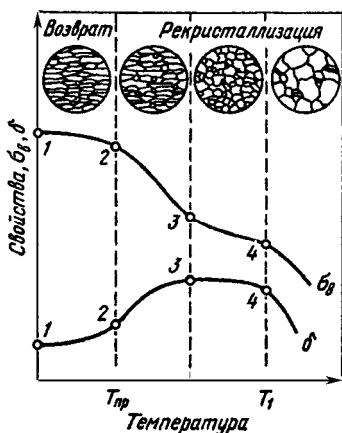


Рис. 2.17. Схема изменения структуры и свойств деформированного металла при нагреве:

1–2 – возврат; 2–3 – первичная кристаллизация; 3–4 – собирательная рекристаллизация

свободной энергии. В результате первичной рекристаллизации наклеп металла снимается, и свойства приближаются к исходным значениям. Плотность дислокаций также уменьшается до первоначального уровня.

Температуру начала рекристаллизации называют *температурным порогом рекристаллизации*. Она зависит от температуры плавления (правило академика А. А. Бочвара): $T_{\text{рек}} = a T_{\text{пл}}$, где a – коэффициент, зависящий от состава и структуры металла. Для технически чистых металлов $a = 0,3 \dots 0,4$, для сплавов $a = 0,5 \dots 0,6$. Причина такой зависимости обусловлена тем, что оба процесса (плавление и рекристаллизация) связаны с изменением взаимного расположения атомов и для их развития необходима определенная диффузионная подвижность атомов. Соотношение уровней диффузионной подвижности при плавлении и рекристаллизации примерно постоянно, вследствие чего примерно постоянно соотношение температур обоих процессов. В сплавах примеси взаимодействуют с дислокациями и ограничивают их подвижность, что затрудняет образование зародышей новых зерен и тормозит рекристаллизацию. Поэтому температура рекристаллизации у сплавов выше, чем у чистых металлов.

Последующий рост температуры приводит ко второй стадии процесса – *собирательной рекристаллизации*, состоящей в росте вновь образовавшихся новых зерен. Большое количество мелких зерен имеет большой запас поверхностной энергии. При укрупнении зерен общая поверхность их границ уменьшается, что способствует переходу металла в более равновесное состояние. Движущей силой собирательной рекристаллизации является снижение поверхностной энергии.

Размер зерен, образовавшихся в процессе рекристаллизации, оказывает большое влияние на свойства металла. Образование крупных зерен снижает его механические свойства.

Величина зерна при собирательной рекристаллизации зависит от температуры нагрева, степени предшествующей пластической деформации и, в меньшей степени, от длительности выдержки при нагреве (рис. 2.18). Наиболее крупные зерна образуются при

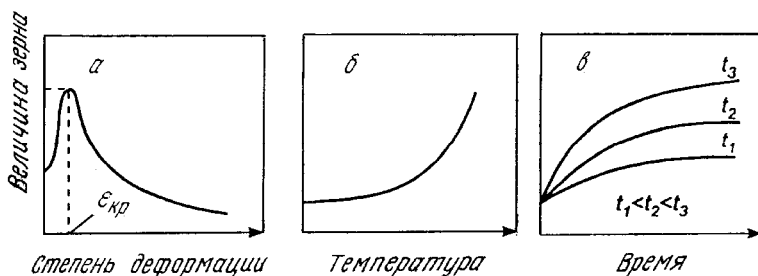


Рис. 2.18. Влияние степени деформации (а), температуры (б) и продолжительности нагрева (в) на величину рекристаллизованного зерна:

$\epsilon_{кр}$ — критическая степень деформации

небольшой предварительной деформации (до 15 %), которую называют *критической*. При малых степенях деформации имеет место неоднородность наклепа, а следовательно, неоднородность дефектов решеток и напряжений. При этих условиях границы зерен приобретают возможность быстрого перемещения на относительно большие расстояния, что способствует укрупнению зерен.

Наглядное представление о влиянии температуры и степени деформации на размер зерна дают диаграммы рекристаллизации (рис. 2.19). С помощью этих диаграмм можно в первом приближении

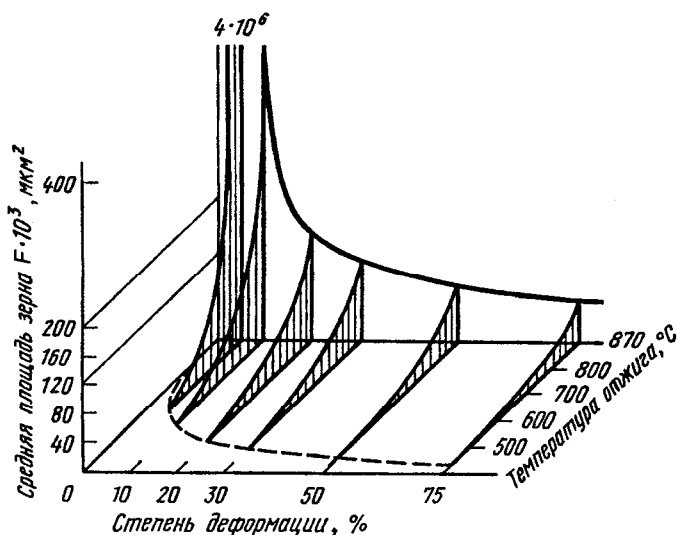


Рис. 2.19. Диаграмма рекристаллизации железа

выбрать степень деформации и температуру рекристаллизационного отжига, при которых исключается вероятность сильного роста зерен металла. Для уточнения температуры отжига необходимо учитывать содержание примесей в металле, величину зерна до деформации, скорость нагрева, длительность выдержки и другие факторы.

Если необходимо снять наклеп, то для достижения достаточной скорости процесса отжиг наклепанного металла ведут при более высокой температуре, чем температура рекристаллизации (табл. 2.1).

Деформация может быть холодной и горячей. Холодная деформация проводится при температурах ниже температуры рекристаллизации и сопровождается наклепом металла. Горячая деформация осуществляется при температурах выше температуры рекристаллизации. Для горячей деформации характерно полное или частичное снятие упрочнения. Таким образом, при обработке давлением имеют место два процесса: упрочнение за счет пластической деформации и последующее разупрочнение при рекристаллизации.

Есть металлы, которые при комнатной температуре не подвергаются наклепу и испытывают горячую деформацию. Примером является свинец, имеющий температуру рекристаллизации ниже комнатной температуры. Для молибдена, имеющего температуру рекристаллизации около 900 °С, деформация при нагреве до 800 °С еще является холодной деформацией.

На практике горячую деформацию обычно проводят при температурах $(0,7-0,75)T_{пл}$.

Т а б л и ц а 2.1

Температурные режимы обработки металлов (°С)

Металл	Плавление	Рекристаллизация	Рекристаллизационный отжиг	Горячая обработка давлением
Молибден	2620	900	1400–1600	2000–1400
Титан	1672	500	650–750	1150–800
Железо	1536	450	650–750	1300–800
Медь	1083	270	500–600	900–650
Алюминий	660	100	350–400	500–400
Свинец	327	–30	–	–
Олово	232	–70	–	–

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИСПЫТАНИЙ МАТЕРИАЛОВ

3.1. МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

При изучении строения металла различают *макроструктуру* – строение металла, видимое невооруженным глазом, и *микроструктуру* – строение металла, определяемое металлографическими методами, т. е. с использованием различных типов микроскопов (оптических, электронных и ионных).

Изучение макроструктуры металла

Макроструктуру металла изучают путем просмотра поверхности специально подготовленных образцов – продольных или поперечных макрошлифов (темплетов) или изломов – невооруженным глазом, а также с помощью лупы при увеличении до 30 раз. Это позволяет контролировать большую поверхность и получать общее представление о качестве металла и о наличии в нем определенных пороков после различных видов технологического процесса изготовления деталей: литья, обработки давлением, сварки, термической и химико-термической обработки.

Макроанализ, как правило, является не окончательным, а предварительным этапом исследования структуры металла. Он позволяет выбрать те участки, которые затем тщательно изучаются с помощью металлографических методов.

Путем исследования макроструктуры металла можно определить:

1) нарушение сплошности металла: усадочную рыхлость, пористость, газовые пузыри и раковины, подкорковые пузыри, межкристаллитные трещины; трещины и пустоты в литом металле; трещины, возникшие при обработке давлением и термической обработке, флокены; пороки сварки (в виде непровара, газовых пузырей, пустот);

2) дендритное строение и зону транскристаллизации в литом металле, размер зерна;

3) химическую неоднородность литого металла (ликвацию);

4) волокнистую структуру деформированного металла;

5) структурную или химическую неоднородность металла после обработки давлением, термической, термомеханической или химико-термической обработки;

6) вид излома: вязкий, хрупкий, нафталинистый, камневидный и т. д.

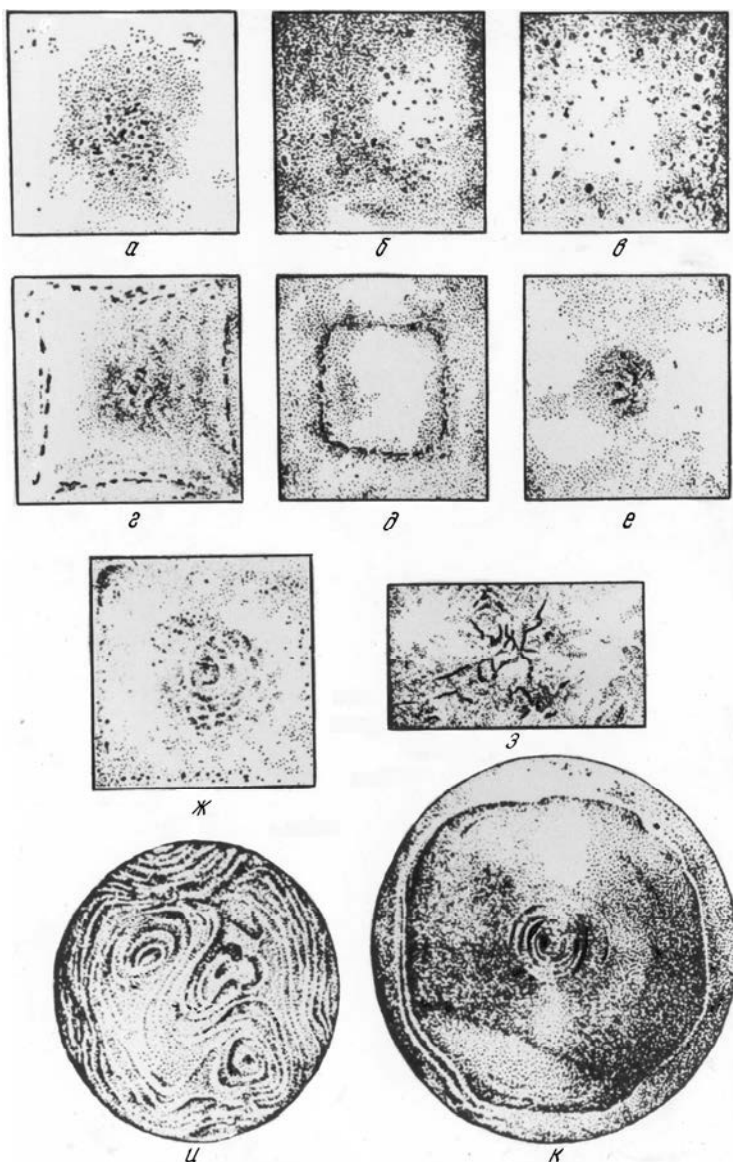


Рис. 3.1. Виды дефектов макроструктуры:

a – центральная пористость; *б* – точечная ликвация; *в* – общая пятнистая ликвация; *г* – краевая пятнистая ликвация; *д* – ликвационный квадрат; *е* – подсадочная ликвация; *ж* – подкорковые пузырьки; *з* – межкристаллитные трещины; *и* – послойная кристаллизация; *к* – светлая полоска

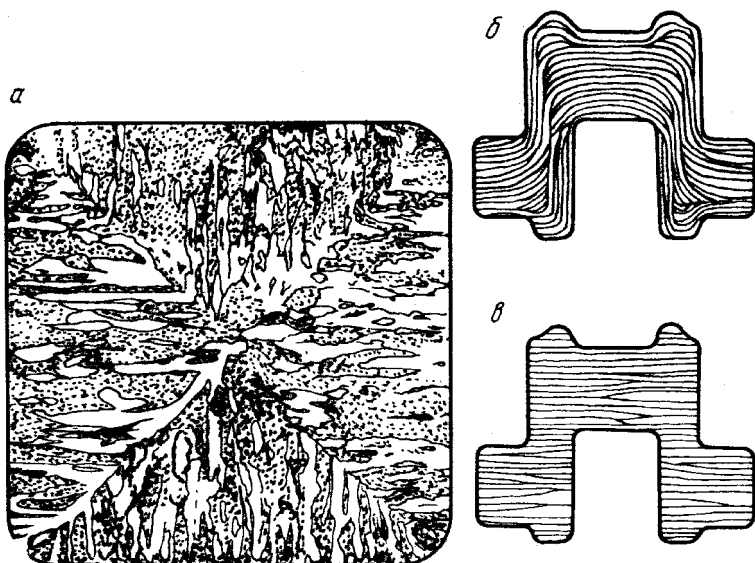


Рис. 3.2. Макроструктура:

а – литая сталь (поперечное сечение слитка); *б* – кованая деталь; *в* – деталь, вырезанная из проката

На рис. 3.1–3.3 представлены некоторые из перечисленных выше дефектов макроструктуры, а также характерные макроструктуры литой стали (поперечное сечение слитка) и кованой детали.

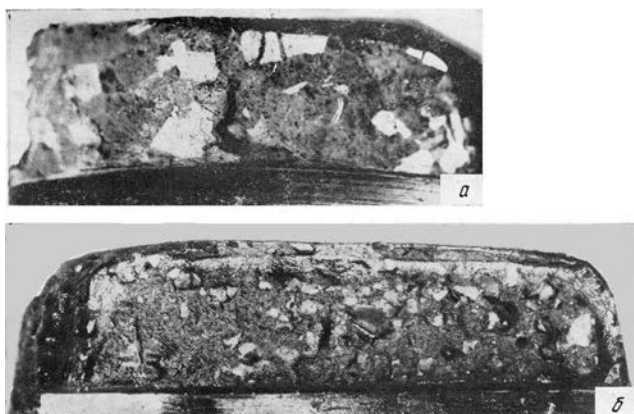


Рис. 3.3. Изломы образца:

а – нафталинистый; *б* – камневидный

Большое значение для успешного проведения макроанализа имеет правильный выбор наиболее характерного для исследуемой детали сечения или места излома. Как правило, для контроля качества металла число образцов, их размеры, место вырезки и другие условия отбора проб указывают в стандартах и технических условиях на конкретную металлопродукцию.

Контролируемую поверхность макрошлифов (темплетов) перед травлением торцуют, строгают и шлифуют. Готовая поверхность должна быть ровной, без наклепа и прижога. Темплеты травят специальными реактивами до выявления строения и дефектов макроструктуры. Для выявления макроструктуры многих марок стали применяют горячий ($60\text{--}80^\circ\text{C}$) 50 %-й раствор соляной кислоты. Темплеты травят в течение 5–45 мин до четкого выявления макроструктуры.

Для изучения изломов образцы, вырезанные в поперечном или в продольном направлении, надрезают, а затем разрушают по месту надреза на прессе или копре.

Изучение микроструктуры металла

Для этих целей используются оптические, электронные и ионные микроскопы.

Оптическая микроскопия. В оптическом микроскопе изображение формируется в отраженном свете (рис. 3.4) В современных оптических микроскопах используется увеличение от 100 до 2500 раз. С их помощью можно различать структурные составляющие и фазы размером не менее 0,2 мкм.

Большинство металлографических исследований с использованием оптических микроскопов основаны на применении светопольного (вертикального) освещения. Для дополнительного повышения контрастности применяют другие виды освещения: метод

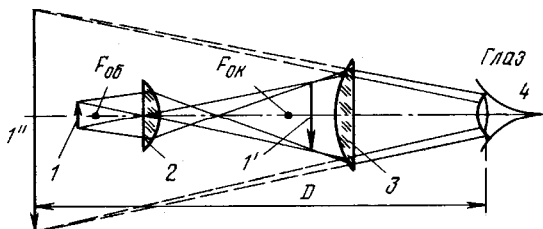


Рис. 3.4. Принципиальная схема микроскопа

1 – объект изучения; 1' – увеличенное действительное перевернутое изображение; 1'' – увеличенное мнимое изображение объекта; 2 – объектив; 3 – окуляр; 4 – глаз наблюдателя; $F_{об}$ и $F_{ок}$ – фокусные расстояния объектива и окуляра; D – расстояние наилучшего видения объекта

косого освещения, метод темнопольного освещения, исследование в поляризованном свете, метод фазового контраста, метод интерференционного контраста, система дифференциального контраста (система Номарского).

Изучение микроструктуры обычно начинают с рассмотрения специально приготовленного образца (шлифа) в нетравленном виде, т. е. после его полирования и промывки. В этом случае можно изучать неметаллические включения, мелкие поры, некоторые структурные составляющие, характерные для ряда сплавов (например, графит в сером чугуна).

Количество и характер распределения неметаллических включений определяют сравнением наблюдаемых изображений на шлифе при увеличении в 100 раз со стандартными шкалами. После этого проводится травление шлифа. Реактивы для травления выбирают в зависимости от состава изучаемого сплава и от задачи исследования.

Микроскопы делятся на переносные и стационарные. Переносные микроскопы используются для исследования поверхности металла непосредственно на изделии (без вырезки образца). Стационарные микроскопы делятся на вертикальные и горизонтальные. Общим для всех является верхнее расположение предметного столика.

Металлографический микроскоп имеет довольно сложное устройство, включающее в себя механическую, оптическую (объективы, окуляры), осветительную системы и фотографическую аппаратуру. Наиболее широкое применение в исследовательских и заводских лабораториях нашли микроскопы МИМ-7, МИМ-8, "Неофот-21".

Микроскопическое исследование специально подготовленного образца позволяет изучать такие структурные особенности, как форма, размер, распределение фаз и неметаллических включений, размер зерна, ликвационные области, дислокации с использованием ямок травления и др. Разработано несколько типов микроскопов для изучения микроструктуры металлов и сплавов в различных температурных условиях. С их помощью можно проводить наблюдения за ростом зерна в металле при нагреве, фазовыми превращениями, процессом спекания, поверхностными явлениями. Существуют приспособления, позволяющие проводить деформацию нагретого образца и дающие возможность наблюдать за процессами скольжения, двойникования, релаксации, фазовыми превращениями, происходящими в материале образца.

Электронная микроскопия. В электронных микроскопах используются не оптические, а электронные лучи с очень малой длиной волны. Это позволяет изучать объекты размером до 0,2–0,5 нм.

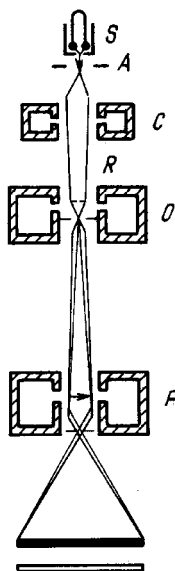
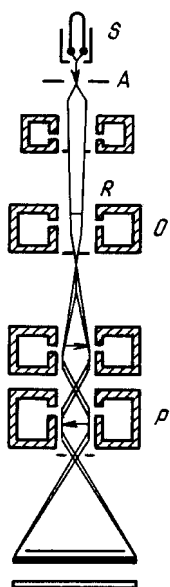


Рис. 3.5. Схема просвечивающего электронного микроскопа

В электронной микроскопии используются два принципиально различных типа электронных микроскопов: *просвечивающие электронные микроскопы* (ПЭМ) и *растровые (сканирующие) электронные микроскопы* (РЭМ).

Наибольшее распространение нашли ПЭМ, которые позволяют получать увеличение исследуемого объекта до 10^6 раз. Схемы первых ПЭМ были такими же, как и у оптических микроскопов с двумя системами линз (рис. 3.5). Принцип работы ПЭМ заключается в следующем. Электроны, испускаемые катодом S , ускоряются на пути к аноду разностью потенциалов U . Полученный таким образом электронный пучок после фокусирования конденсатором C проходит через объект R . В качестве объекта используется либо реплика – отпечаток с металлической поверхности, либо фольга. Электроны, прошедшие через объект, собираются объективом O , за исключением поглощенных и рассеянных, количество которых зависит от рельефа, состава или структурных нарушений в объекте. Затем изображение объекта R проектируется через окуляр P на флуоресцирующий экран или фотопластину.



В настоящее время используются ПЭМ с тремя системами линз (рис. 3.6). Дополнительная промежуточная линза, расположенная между объективной и окулярной линзами, позволила не только получить очень большие увеличения, но и устранить ряд проблем (например, значительно уменьшить сферическую aberrацию). В итоге современные ПЭМ позволяют наблюдать и анализировать особенности структуры почти на атомарном уровне.

Применение просвечивающей электронной микроскопии оказало решающее влияние на формирование современных представлений о механизме мартенситных превращений, распаде пересыщенных твердых растворов; распределении, движении, размножении и плотности дислокаций; зарождении и росте выделений, характере образования трещин,

Рис. 3.6. Усовершенствованная схема просвечивающего электронного микроскопа

строении границ зерен; процессах пластической де-

формации, разрушения и рекристаллизации, структурных проявлений радиационных повреждений, тонкой химической неоднородности и т. д.

Достаточно широкое применение в современной металлографии получили растровые электронные микроскопы (РЭМ). Увеличение в РЭМ достигает от 10^4 до 10^5 раз.

В растровом электронном микроскопе формируется изображение исследуемого объекта при сканировании его поверхности тонко сфокусированным (диаметр 5–10 нм) электронным зондом. При взаимодействии зонда с веществом исследуемого объекта в каждой точке поверхности возникают электронные эффекты, которые регистрируются соответствующими датчиками. К таким эффектам относятся: прошедшие через образец электроны, отраженные электроны, вторичные электроны, ток поглощенных электронов, катодolumинесценция, рентгеновское излучение; Оже-электроны, наведенный ток. Перечисленные эффекты используются для получения разнообразной информации о внутреннем строении исследуемых объектов. Так, вторичные, отраженные и Оже-электроны, а также рентгеновское излучение генерируются в определенных объемах внутри образца и в результате дают исчерпывающую информацию о рельефе, химическом составе и кристаллографических характеристиках материала образца.

РЭМ занимает промежуточное положение между оптическими микроскопами и просвечивающими электронными микроскопами (ПЭМ). РЭМ обладает следующими функциональными преимуществами перед ПЭМ:

1) большая глубина фокуса в сочетании с наглядностью изображения (во вторичных электронах) позволяет изучать объекты (изломы) с ярко выраженной разнорельефностью поверхности;

2) возможность проведения рентгеноспектрального и катодolumинесцентного анализов, электронной спектроскопии, дифракционных эффектов и т. д.;

3) возможность изучения динамических процессов, например процессов, протекающих при непосредственной деформации металла, нагреве, охлаждении и другом воздействии на металл.

Недостатками РЭМ являются ограниченная разрешающая способность – до 4–12 нм; невозможность выявления структуры внутри образца, необходимость помещения образца в вакуум и др.

Основная область применения РЭМ – фрактография, т. е. изучение характера разрушения материала с получением качественной и количественной информации и поверхности излома.

Благодаря высокой разрешающей способности РЭМ широко используется для металлографического исследования сплавов, обладающих гетерогенными и дисперсными структурами. С по-

мощью РЭМ изучается строение эвтектических и эвтектоидных смесей, размеры, форма и распределение дисперсных частиц второй фазы и т. д. Широкие возможности имеет РЭМ для исследования порошковых и композиционных материалов на разных стадиях их изготовления.

Автоионная микроскопия. Увеличение автоионного микроскопа составляет более 10^6 . Изображение в автоионном микроскопе формируется с помощью ионизированного гелия, образцы представляют собой тонкую проволоку с сильно утонченным острием. Этим методом можно различать отдельные атомы, находящиеся на поверхности металла, изучать поверхностную диффузию, обнаружить отдельные вакансии, межузельные атомы, дислокации, изучать состояние границ зерен. Высокая разрешающая способность, возможность получения информации о дефектах структуры кристаллической решетки делает автоионный микроскоп уникальным прибором. С помощью этого метода наиболее полно исследованы тугоплавкие металлы.

Рентгеноструктурный анализ (РСА)

В основе метода лежит взаимодействие рентгеновского излучения с электронами вещества, в результате которого возникает дифракция рентгеновских лучей (длина волны 0,02–0,2 нм).

РСА особенно широко применяется для изучения кристаллической структуры материалов, так как они представляют собой созданную самой природой дифракционную решетку для рентгеновского излучения. Прикладной частью рентгеноструктурного анализа является идентификация фаз по их кристаллоструктурным параметрам. Это важно при изучении многокомпонентных и многофазных металлических сплавов.

РСА применяется также для определения разного рода нарушений кристаллической структуры в реальных веществах (дисперсности и блочного строения кристаллитов, дислокаций, дефектов упаковки и т. п.), текстуры металлов, а также для анализа атомной структуры частично упорядоченных и некристаллических материалов (например, металлических стекол).

Для проведения качественного и количественного анализа рентгеноструктурным методом используются специальные камеры и дифрактометры.

В современных отечественных рентгеновских дифрактометрах общего назначения типа ДРОН регистрация и измерение интенсивности анализируемых дифракционных линий (отражений) осуществляются с помощью пропорциональных (газовых), сцинтилляционных или полупроводниковых счетчиков. Дифрактометр

обеспечивает установку и отсчет углов дифракции с точностью до $0,01-0,005^\circ$. Для установления присутствия той или иной фазы в сплаве с помощью дифрактометра проводится регистрация нескольких характерных отражений. Сопоставление относительной интенсивности этих отражений и величины межплоскостного расстояния изучаемого вещества с аналогичными характеристиками, приведенными в справочнике, позволяет сделать заключение о химическом составе изучаемой фазы.

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА)

РСМА основан на регистрации эмиссионного рентгеновского излучения, возбуждаемого пучком электронов с энергиями $1-50$ кэВ, сфокусированным в луч диаметром около 1 мкм.

Измеряя длину волны и интенсивность характеристического рентгеновского излучения относительно интенсивности эталона, определяют, какие элементы и в каком количестве присутствуют в исследуемом микрообъеме.

Рентгеноспектральный микроанализатор (электронный микронзонд) состоит из следующих основных элементов (рис. 3.7):

1) электронно-оптической системы для получения сфокусированного пучка электронов (электронная пушка и электронные линзы);

2) рентгеновских спектрометров и детекторов рентгеновского излучения для измерения длин волн и интенсивности возбуждаемых характеристических рентгеновских линий;

3) светового микроскопа для выбора исследуемого участка на образце.

В зависимости от решаемых задач методом РСА можно проводить анализ изучаемого объекта либо по основным точкам,

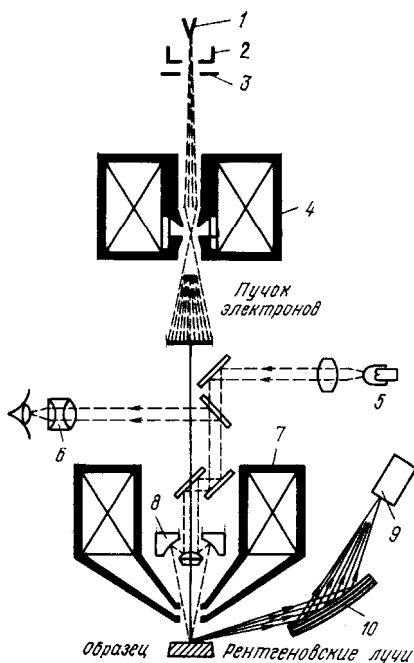


Рис. 3.7. Схема рентгеноспектрального микроанализатора:

1 – нить накала; 2 – цилиндр Венельта; 3 – диск; 4 – конденсорная линза; 5 – источник света; 6 – окуляр; 7 – объективная линза; 8 – отражатель объектива; 9 – детектор излучения; 10 – кристаллоанализатор

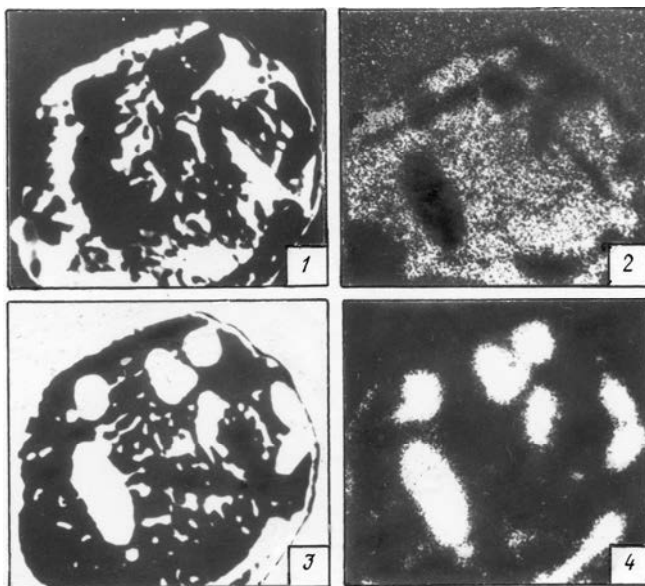


Рис. 3.8. Распределение элементов по площади включений сложного состава. $\times 800$: 1 – изображение во вторичных электронах; 2 – распределение церия; 3 – изображение в поглощенных электронах; 4 – распределение магния

либо сканированием вдоль выбранной прямой или по площади участка микрошлифа.

При анализе по точкам оказывается возможным для каждого заданного элемента проводить количественное определение с достаточной точностью.

При непрерывном анализе вдоль выбранной прямой можно получать полуколичественные данные об изменениях концентрации определяемых элементов в диффузионных зонах (покрытия, сварные соединения и др.) и в зонах с градиентом концентрации. Полуколичественные кривые с определенным фоном, соответствующим среднестатистическому распределению изучаемого элемента, и с рядом импульсов, соответствующих градиенту концентрации изучаемого элемента, позволяют получать полную картину распределения изучаемого элемента вдоль выбранной прямой линии.

Анализ со сканированием по площади шлифа обычно совмещается с получением изображения в характеристическом рентгеновском излучении. Это дает возможность получать наглядные фотографии распределения элементов на выбранном участке шлифа с увеличением до 2000 раз. Качественные результаты, получаемые в этом случае, позволяют приближенно судить о составе

разных участков сложных комплексных включений, выделений по границам зерен и т. д. (рис. 3.8).

РСМА – дифференциальный (локальный) метод. С его помощью можно получить сведения о составе отдельных частиц, границ или микрочастков. Однако метод РСМА предполагает предварительное металлографическое исследование, при котором выявляются какие-либо неоднородности структуры (включения, структурные составляющие, границы зерен, переходные зоны и др.).

Детальное изучение этих неоднородностей методом РСМА возможно только после получения предварительной информации о возможном характере и типе изучаемых неоднородностей. Тогда применение РСМА является наиболее эффективным.

3.2. ИСПЫТАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Поведение металлов под действием внешних нагрузок характеризуется их механическими свойствами, которые позволяют определить пределы нагрузки для каждого конкретного материала, произвести сопоставимую оценку различных материалов и осуществить контроль качества металла в заводских и лабораторных условиях.

К испытаниям механических свойств предъявляется ряд требований. Температурно-силовые условия проведения испытаний должны быть по возможности приближены к служебным условиям работы материалов в реальных машинах и конструкциях. Вместе с тем методы испытаний должны быть достаточно простыми и пригодными для массового контроля качества металлургической продукции. Поскольку необходимо иметь возможность сопоставления качества разных конструкционных материалов, методы испытаний механических свойств должны быть строго регламентированы стандартами.

Результаты определения механических свойств используют в расчетной конструкторской практике при проектировании машин и конструкций. Наибольшее распространение имеют следующие виды механических испытаний.

1. Статические кратковременные испытания однократным нагружением на одноосное растяжение – сжатие, твердость, изгиб и кручение.

2. Динамические испытания с определением ударной вязкости и ее составляющих – удельной работы зарождения и развития трещины.

3. Испытания переменной нагрузкой с определением предела выносливости материала.

4. Испытания на термическую усталость.

5. Испытания на ползучесть и длительную прочность.
6. Испытания на сопротивление развитию трещины с определением параметров вязкости разрушения.
7. Испытания материалов в условиях сложноподвиженного состояния, а также натурные испытания деталей, узлов и готовых конструкций.

Статические испытания

Наиболее часто проводят испытания на растяжение (ГОСТ 1497–84). Обычно применяют малый пятикратный образец круглого сечения (диаметр 5 мм, расчетная длина 25 мм). На рис. 3.9 приведены два вида диаграмм растяжения: с площадкой и без площадки текучести в координатах нагрузка P – удлинение Δl . Диаграмма просто преобразуется в диаграмму в координатах напряжения σ – относительная деформация δ . При этом $\sigma = P/F_0$; $\delta = (\Delta l / l_0) \cdot 100 \%$, где F_0 , l_0 – начальная площадка сечения и длина образца до испытания.

Диаграмма растяжения состоит из трех участков: упругой деформации OA , равномерной пластической деформации AB и сосредоточенной деформации шейки BC .

Участок упругой деформации имеет прямолинейный вид и характеризует жесткость материала. Чем меньшую упругую деформацию претерпевает материал под действием нагрузки, тем выше его жесткость, которая характеризуется модулем упругости: $E = \sigma / \delta$.

Модуль упругости – структурно нечувствительная характеристика, определяемая силами межатомного взаимодействия, является константой материала.

Упругие свойства зависят от температуры металла. При понижении температуры межатомные расстояния уменьшаются, кристаллы сжимаются, что приводит к увеличению модуля упругости.

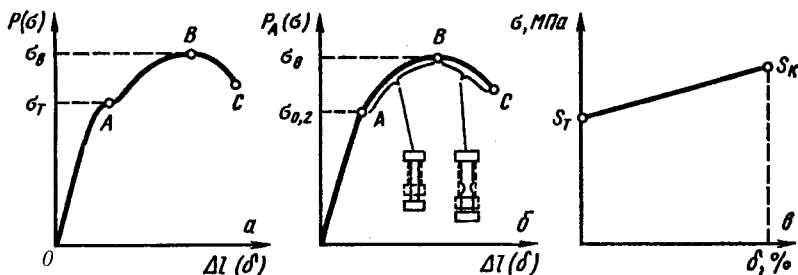


Рис. 3.9. Диаграммы растяжений:

а – с площадкой текучести; б – без площадки текучести; в – диаграмма истинных напряжений

Основной рост модуля упругости происходит в области температур до 77 К, ниже температур жидкого азота рост замедляется, а вблизи абсолютного нуля модуль упругости становится температурно-независимым.

Наименьшее напряжение, при котором образец деформируется без заметного увеличения нагрузки («течет»), называется *физическим пределом текучести* σ_t , он измеряется в мегапаскалях (МПа). Если нет площадки текучести, то определяют условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, при котором образец получает остаточное удлинение, равное 0,2 % первоначальной расчетной длины:

$$\sigma_t = P_t / F_0.$$

Предел текучести – основной показатель прочности при расчете допустимых напряжений, характеризующих сопротивление малым пластическим деформациям.

Напряжение, соответствующее наибольшей нагрузке, предшествующей разрушению, называется *временным сопротивлением* (σ_b); оно измеряется в МПа:

$$\sigma_b = P_b / F_0.$$

В англоязычных странах, в частности в США, нагрузка измеряется в фунтах силы, удлинение в дюймах, а прочностные характеристики в фунтах силы на квадратный дюйм (psi и ksi). В табл. 3.1 приведен перевод этих единиц в метрические (СИ).

Величина пластической деформации к моменту разрушения характеризует пластичность материала. Различают две характеристики пластичности: относительное удлинение δ , %, и относительное сужение ψ , %:

$$\delta = [(l - l_0) / l_0] \cdot 100,$$

где l – длина образца после разрыва; l_0 – первоначальная длина образца;

$$\psi = [(F_0 - F) / F_0] \cdot 100,$$

где F – площадь сечения разрушившегося образца в месте разрыва; F_0 – первоначальная площадь сечения образца.

Условно принято считать металл надежным при $\delta \geq 15$ %, $\psi \geq 45$ %.

Более точно зависимость между деформацией образца и напряжением отражают диаграммы истинных напряжений (рис. 3.9, *в*). Истинное напряжение определяют делением нагрузки на площадь поперечного сечения образца в момент испытания.

Наиболее простым методом испытания свойств является измерение твердости. *Твердостью* называют свойство материала оказывать сопротивление деформации в поверхностном слое при местных контактных воздействиях. Различают следующие методы

Перевод прочностных характеристик (σ , $\sigma_{0,2}$), выраженных в ksi, в метрические единицы (СИ)1 psi = 1 lbf/in.² = 6894,76 Н/м.² = 6,89476 кПа

1 ksi = 1000 psi = 6,89476 МПа

ksi	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	—	6,89	13,79	20,58	27,58	34,47	41,37	48,26	55,16	62,05
10	68,95	75,84	82,74	89,53	96,53	103,42	110,32	117,21	124,11	131,00
20	137,90	144,79	151,69	158,58	165,47	172,37	179,26	186,16	193,05	199,95
30	206,84	213,74	220,60	227,53	234,42	241,32	248,21	255,11	262,00	268,90
40	275,79	282,69	289,58	296,48	303,37	310,26	317,16	324,05	330,95	337,84
50	344,74	351,63	358,53	365,42	372,32	379,21	386,11	393,00	399,90	406,79
60	413,69	420,58	427,48	434,47	441,26	448,16	455,05	461,95	468,84	475,73
70	482,63	489,53	496,42	503,32	510,21	517,11	524,00	530,90	537,79	544,69
80	551,58	558,48	565,37	572,27	579,16	586,05	592,95	599,84	606,74	613,63
90	620,53	627,42	634,32	641,21	648,11	655,00	661,90	668,79	675,69	682,58
100	689,48	696,37	703,27	710,16	717,06	723,95	730,84	737,74	744,63	751,53
110	758,43	765,32	772,21	779,11	786,00	792,90	799,79	806,69	813,58	820,48
120	827,37	834,27	841,16	848,06	854,95	861,85	868,74	875,63	882,53	889,42
130	896,32	903,21	910,11	917,00	923,90	930,79	937,69	944,58	951,48	958,37
140	965,27	972,16	979,06	985,95	992,74	999,74	1006,63	1013,53	1020,42	1027,32
150	1034,21	1041,11	1048,00	1054,90	1061,79	1068,69	1075,58	1082,48	1089,37	1096,27
160	1110,16	1110,06	1116,95	1123,85	1130,74	1137,63	1144,53	1151,42	1158,32	1165,21
170	1172,11	1179,0	1185,90	1192,79	1199,69	1206,58	1213,48	1220,37	1227,27	1234,16
180	1241,06	1247,95	1254,85	1261,74	1268,64	1275,53	1282,42	1289,32	1296,21	1303,11
190	1310,00	1316,90	1323,79	1330,69	1337,58	1344,48	1351,37	1358,27	1365,16	1372,06
200	1378,95	1385,85	1392,74	1399,64	1406,53	1413,43	1420,32	1427,21	1434,11	1441,00
210	1447,90	1454,79	1461,69	1468,58	1475,48	1482,37	1489,27	1496,16	1503,06	1509,95
220	1516,85	1523,74	1530,64	1537,53	1544,43	1551,32	1558,22	1565,11	1572,00	1578,90
230	1585,79	1592,69	1599,58	1606,48	1613,37	1620,27	1627,16	1634,06	1640,95	1647,85
240	1654,74	1661,64	1668,53	1675,43	1682,32	1689,22	1696,11	1703,01	1709,90	1716,79

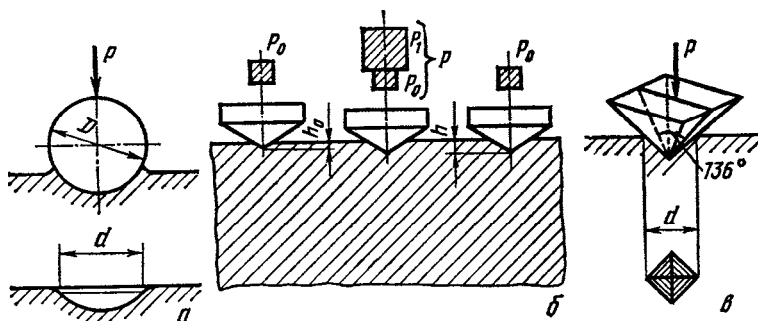


Рис. 3.10. Схема определения твердости:

a – по Бринеллю; *б* – по Роквеллу; *в* – по Виккерсу

определения твердости: по Бринеллю (по диаметру отпечатка шарика); по Роквеллу (по глубине вдавливания алмазного конуса или закаленного шарика); по Виккерсу (для деталей малой толщины или тонких поверхностных слоев твердость определяют по диагонали отпечатка алмазной пирамиды). Схемы этих методов приведены на рис. 3.10.

Испытание по методу Бринелля (рис. 3.10, *a*) состоит во вдавливании в испытуемое тело стального шарика диаметром D под действием постоянной нагрузки P и измерении диаметра отпечатка d . Число твердости по Бринеллю НВ определяется величиной нагрузки P , деленной на сферическую поверхность отпечатка. Чем меньше диаметр отпечатка, тем выше твердость металла. На практике твердость определяют не по формулам, а по специальным таблицам, исходя из диаметра отпечатка d . Из опасения возможной деформации шарика метод Бринелля не рекомендуется применять для стали с твердостью более 450 НВ.

Временное сопротивление и число твердости по Бринеллю связаны между собой: для стали $\sigma_b = 0,34$ НВ, для медных сплавов $\sigma_b = 0,45$ НВ, для алюминиевых сплавов $\sigma_b = 0,35$ НВ.

При испытании по методу Роквелла (рис. 3.10, *б*) индентором служит алмазный конус (для более мягких материалов маленький стальной шарик). Конус или шарик вдавливаются в металл двумя последовательными нагружениями: предварительным $P_0 = 100$ Н и основным P_1 . Имеются три шкалы. При испытании алмазным конусом и нагрузке $P_1 = 1400$ Н – шкала С, твердость обозначается HRC, то же при $P_1 = 500$ Н – шкала А (HRA), а при испытании стальным шариком и $P_1 = 900$ Н – шкала В (HRB).

Единица твердости по Роквеллу – безразмерная величина, соответствующая осевому перемещению индикатора на 0,002 мм.

По шкале С определяют значения твердости более твердых материалов, чем методом Бринелля (твердость более 450 НВ).

Твердость по Виккерсу (рис. 3.10, в) определяют путем вдавливания правильной четырехгранной пирамиды под действием нагрузки P и измерения диагонали отпечатка d . Нагрузка меняется от 10 до 1000 Н. Чем тоньше материал, тем меньше должна быть прилагаемая нагрузка. Число твердости по Виккерсу HV определяют с помощью специальных таблиц по величине диагонали отпечатка.

В некоторых случаях определяют микротвердость отдельных участков металла. Этот метод используют для измерения твердости отдельных зерен или очень тонких слоев.

Динамические испытания

Основным динамическим испытанием является метод испытания на ударный изгиб (ГОСТ 9454–78) с определением ударной вязкости металла. Метод основан на разрушении образца с надрезом одним ударом маятникового копра (рис. 3.11).

Образец устанавливают на опорах копра и наносят удар по стороне образца, противоположной надрезу. Работа, затраченная на разрушение образца, определяется так:

$$K = Pg(H - h) = Pgl(\cos \alpha_2 - \cos \alpha_1),$$

где P – масса маятника; g – ускорение силы тяжести; H, h – высота подъема маятника до удара и после разрушения образца; l – длина маятника; α_2, α_1 – углы подъема маятника до удара и после разрушения образца. Величины P, H, l, α_1 – постоянны, поэтому при испытаниях значение работы разрушения определяют с помощью специальных таблиц по значению $\alpha_2(h)$.

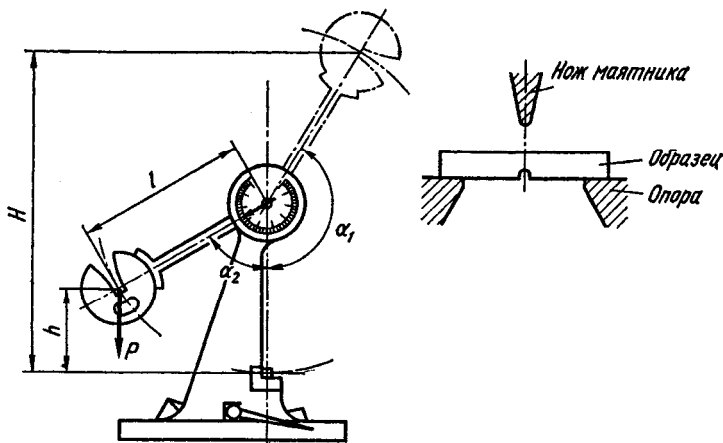


Рис. 3.11. Схема испытаний на ударную вязкость

Рис. 3.12. Основные виды образцов для испытаний вязкости (ГОСТ 9454-78):

a – тип I (тип Менаже); *б* – тип II (тип Шарпи); *в* – тип 15 (с инициированной трещиной)

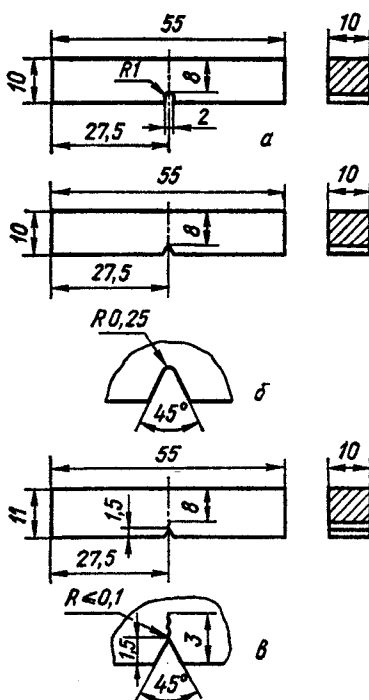
Ударная вязкость KC , Дж/см², определяется как отношение работы разрушения K , затраченной на деформацию и разрушение ударным изгибом надрезанного образца, к начальной площади поперечного сечения образца в месте надреза S_0 по формуле $KC = K/S_0$.

В зависимости от вида концентратора напряжений различают образцы трех типов: с радиусом дна надреза 1,0 мм (тип *U*); 0,25 мм (тип *V*) и инициированной трещиной (тип *T*) (рис. 3.12).

Введение ударных испытаний образцов с трещинами является следствием того, что работоспособность материала определяется не столько сопротивлением зарождению трещины, сколько сопротивлением ее распространению. Обычные образцы имеют сечение 10 × 10 мм, но для особо ответственных случаев и для оценки работоспособности крупных деталей применяют образцы сечением 25 × 25 мм с инициированной трещиной. Чем острее надрез, тем более жестким испытаниям подвергается металл. Вид надреза входит в обозначение работы удара и ударной вязкости.

Работу удара обозначают двумя буквами KU, KV, KT, а ударную вязкость – тремя буквами KCU, KCV, KCT. В этих обозначениях последние буквы являются символами концентраторов напряжений.

Испытания ударной вязкости широко применяют для оценки склонности металла к хрупкому разрушению при низких температурах. Преимуществами этого метода являются простота эксперимента, учет влияния скорости нагружения и концентраций. Для оценки хладноломкости обычно проводят испытания серии образцов при понижающихся температурах. Кривые зависимости ударной вязкости от температуры называют *серийными кривыми хладноломкости* (рис. 3.13).



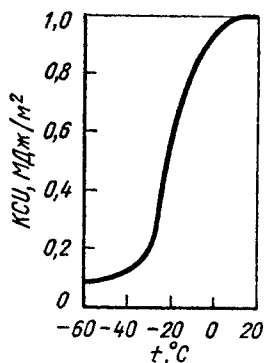


Рис. 3.13. Изменение ударной вязкости стали Ст3 при понижении температуры испытаний

С помощью этих кривых определяют температурный порог хладноломкости. При температуре эксплуатации ниже порога хладноломкости металл применять не следует.

Техническими условиями на поставку металлопродукции ответственного назначения обычно оговаривают минимально допустимое значение ударной вязкости при заданной температуре.

Оценку хладноломкости можно также проводить по виду излома разрушившегося образца. Метод основан на определении соотношения площадей вязких и хрупких участков излома ударных образцов. Вязкий излом имеет характерное волокнистое строение с пепельным оттенком. С понижением температуры количество волокнистой составляющей в изломе снижается, появляются кристаллические блестящие участки.

Обычно за критическую температуру принимают такую, при которой доля волокнистой составляющей структуры равна 50 %.

В ряде случаев целесообразно определять не только общую работу разрушения при ударном изгибе KC , но и ее составляющие — работу зарождения KC_z и работу развития трещины KC_p , при этом $KC = KC_z + KC_p$. Работа зарождения трещины зависит от радиуса надреза. Чем острее надрез, тем меньшая работа нужна для зарождения трещины. Работа развития трещины мало зависит от геометрии надреза и лучше характеризует склонность металла к хрупкому разрушению. Для ее определения обычно используют образцы с заранее инициированной трещиной.

Однако следует иметь в виду, что при испытании пластичных материалов работа разрушения образца с трещиной превышает истинную работу развития трещины на величину работы пластической деформации, расходуемой на изгибную и поперечную макродеформации.

Работу зарождения и работу развития трещины удобно определять при испытаниях на ударный изгиб с помощью диаграмм нагрузка — прогиб, полученных фотографированием с экрана осциллографа.

Известен приближенный метод определения составляющих ударной вязкости, основанный на предположении о линейной зависимости ударной вязкости от радиуса надреза и равенстве нулю работы зарождения трещины для образцов с радиусом надреза, равным нулю, или с трещиной. Тогда экстраполяция данных испыта-

ний образцов всего двух типов с радиусом 1 и 0,25 мм на нулевое значение радиуса надреза дает значение работы развития трещины.

Определение составляющих ударной вязкости позволяет выявить влияние различных факторов на обе стадии разрушения.

3.3. ИСПЫТАНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ

Долговечность металлов определяется испытаниями на усталость, ползучесть и длительную прочность, износ, коррозию и другими методами.

Усталостные испытания (ГОСТ 25502–79)

Усталость представляет собой процесс постепенного накопления повреждений в металле под действием переменных напряжений, приводящих к образованию и развитию усталостных трещин. Из-за различной ориентировки зерен и блоков, макро- и микродефектов напряжения в металле распределяются неравномерно. При расчетной нагрузке ниже временного сопротивления в отдельных перенапряженных локальных объемах происходит пластическая деформация и, как следствие ее предельного развития, возникают микротрещины. Микротрещины постепенно сливаются, образуя макротрещину, с течением времени распространяющуюся на все сечение.

Внешний вид излома от усталости показан на рис. 3.14, а на рис. 3.15 приведена схема усталостного излома. Усталостные

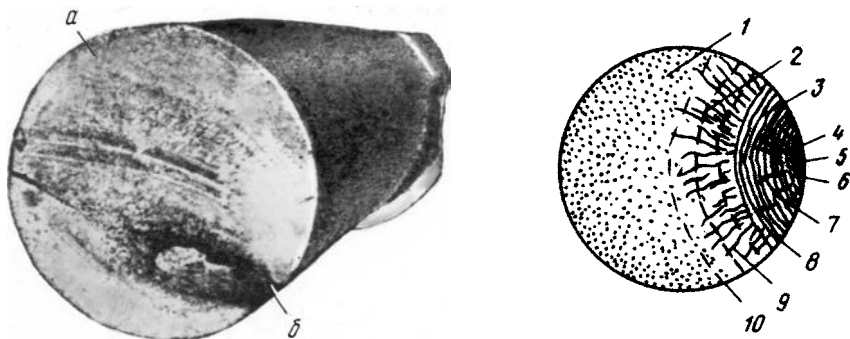


Рис. 3.14. Внешний вид излома от усталости:

а – зона прогрессивного развития; *б* – остаточный излом

Рис. 3.15. Схема усталостного излома:

1 – зона долома; 2 – участок ускоренного развития трещины; 3–5 – зона собственно усталостного развития (3 – зона избирательного развития; 4 – очаг разрушения; 5 – фокус излома); 6 – ступеньки и рубцы; 7 – пасынковые трещины и вторичные ступеньки и рубцы; 8 – усталостные линии или полосы; 9 – рубцы; 10 – скос

изломы имеют признаки, отличающие их от изломов другого рода. В изломе можно выделить несколько характерных зон. Фокус излома – локальная зона, в которой возникает зародышевая макроскопическая трещина усталости и откуда начинается ее развитие. Очаг разрушения – небольшая зона, прилегающая к фокусу излома, в котором сформировалась начальная (зародышевая) макроскопическая трещина усталости. Он характеризуется небольшим блеском и наиболее гладкой поверхностью. Зона собственно усталостного развития трещины характеризуется тем, что в ней от очага разрушения как из центра расходятся линии усталости – следы фронта продвижения трещины. Зона долома образуется на последней стадии усталостного разрушения и имеет ярко выраженные признаки хрупкого разрушения.

Усталостные характеристики при комнатной температуре обычно определяют при испытании образцов круглого сечения (рис. 3.16) на изгиб с вращением (рис. 3.17). Испытывают серию образцов при различной нагрузке и определяют разрушающее напряжение и соответствующее ему число циклов нагружения.

Максимальным $\sigma_{\max}$ или минимальным $\sigma_{\min}$ напряжением цикла является наибольшее или наименьшее по алгебраической величине напряжение. Характеристикой цикла служит *коэффициент асимметрии*: $R = \sigma_{\min} / \sigma_{\max}$. При равенстве максимального и минимального напряжений по абсолютной величине $R = -1$. В этом случае цикл является симметричным, а предел выносливости, характеризующий сопротивление усталости, обозначают σ_{-1} . В зависимости от условий работы изделия испытания проводят при комнатной, высокой и низкой температурах, при симметричных и асимметричных циклах, при наличии или отсутствии агрессивных сред и концентраторов напряжений на испытываемых образцах.

При испытании строят кривую усталости – график, характеризующий зависимость между максимальными или амплитудными напряжениями (деформации) цикла и долговечностью серии одинаковых образцов, испытанных при одинаковом среднем напряжении (деформации) цикла или при одинаковом коэффициенте асимметрии цикла.

Типичная зависимость между уровнем действующих циклических напряжений и числом циклов до разрушения N имеет три характерных участка (рис. 3.18).

Первый участок называют участком квазистатического разрушения, так как в этой области разрушение мало отличается от разрушения при однократном приложении нагрузки. Второй участок характеризует малоцикловую усталость, при которой разрушение сопровождается пластической деформацией. На третьем участке имеет место многоцикловое усталостное разрушение, проходящее при почти полном отсутствии пластической деформации.

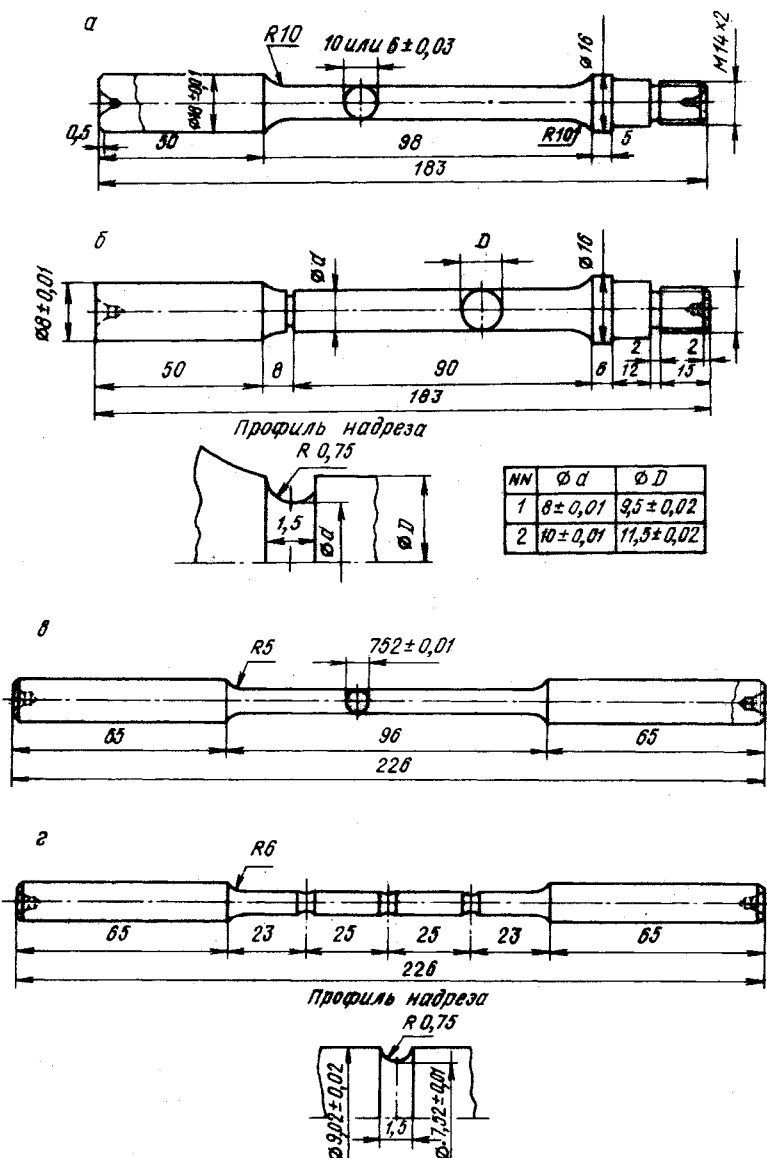


Рис. 3.16. Форма и размеры наиболее распространенных образцов для испытания на усталость изгибом:

а – образец консольного типа; *б* – то же, с надрезом для испытания в условиях концентрации напряжений; *в* – образец для испытания при постоянном изгибающем моменте (по методу чистого изгиба); *г* – то же, с надрезами

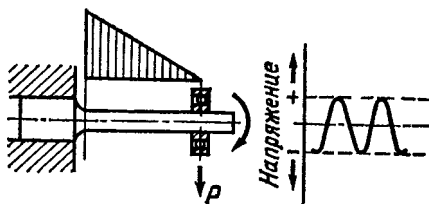


Рис. 3.17. Схема испытаний на усталость

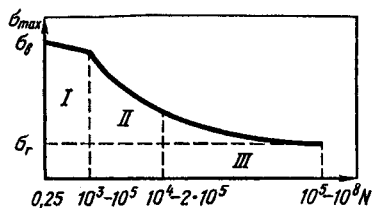


Рис. 3.18. Зависимость действующих напряжений от числа циклов до разрушения: I – квазистатическое разрушение; II – малоцикловое разрушение; III – многоцикловое усталостное разрушение

Хотя деление на мало- и многоцикловую усталость носит условный характер, принято считать, что при малоцикловой усталости полное разрушение происходит в упругопластической области до $5 \cdot 10^4$ циклов, а при многоцикловой – от $5 \cdot 10^4$ циклов и более.

Для кривых усталости, имеющих горизонтальный участок, определяют *предел выносливости* σ_v – наибольшее напряжение цикла, которое выдерживает металл без разрушения. Кроме того, в пределах спадающего участка кривой может быть определен предел ограниченной выносливости. Для стали предел выносливости обычно определяют на базе $N = 10^7$, для цветных металлов $N = 10^8$ циклов нагружения. Предел выносливости, определенный в стандартных условиях, обозначают σ_{-1} . Величина предела выносливости углеродистых сталей при симметричном цикле обычно составляет $0,6\sigma_v$.

Важной характеристикой выносливости металла является также усталостная долговечность, определяемая числом циклов нагружения образцов перед разрушением при заданном напряжении.

Различают три стадии усталостного разрушения (fatigue fracture): зарождение усталостной трещины, ее медленный рост до критического размера и быстрый долом оставшегося сечения образца или детали. Процесс зарождения усталостных трещин зависит от качества поверхности детали и свойств поверхностного слоя. Чем выше чистота обработки и твердость поверхностного слоя, тем меньше опасность усталостного разрушения. При круглом шлифовании хромомолибденовой стали и высоте гребешков на поверхности образцов 0,4–0,6 мкм предел выносливости σ_{-1} составил 640 МПа, при плоском шлифовании и высоте гребешков 0,2–0,4 мкм – 790 МПа, при полировании и высоте гребешков менее 0,05 мкм – 820 МПа. После зарождения трещины каждый последующий цикл нагружения приводит к ее постепенному подрастанию. Направление роста усталостной трещины зависит от

характера нагружения. При циклической нагрузке растяжение – сжатие трещина развивается под прямым углом к направлению приложенного напряжения, а при кручении трещина развивается под углом 45° к направлению напряжения.

Усталость ответственна примерно за 50 % случаев всех аварийных разрушений, встречающихся в инженерной практике.

Термической усталостью называют усталость металлов, вызванную напряжениями от циклических колебаний температуры. Термическая усталость отличается от силовой меньшим числом циклов и сравнительно высоким уровнем напряжений.

В холодильной и криогенной технике температурные градиенты и соответствующие термические напряжения могут возникать из-за нагрева или охлаждения конструкций при заполнении или сливе охлаждающей жидкости, при попадании криогенных продуктов на относительно теплую поверхность металла емкостей, трубопроводов, деталей арматуры, могут быть вызваны различием теплофизических свойств, входящих в конструкцию деталей из разных материалов. Особенно опасно многократное наложение термических напряжений на напряжения от внешних нагрузок. Кроме того, некоторые металлы могут претерпевать структурные превращения при охлаждении. Все это может явиться причиной преждевременного разрушения детали.

Испытания на ползучесть (ГОСТ 3248–81)

Многие детали должны работать под нагрузкой в течение длительного времени при определенной температуре. При этом происходит медленная пластическая деформация металла под действием постоянной нагрузки, создающей в детали напряжения, превышающие предел упругости, но меньшие, чем предел текучести материала детали при данной температуре. Такая деформация называется *ползучестью*.

Различают ползучесть при высоких и низких температурах. Более подробно изучена высокотемпературная ползучесть. При деформации нагретого металла в нем развиваются два противоположных процесса: упрочнение за счет наклепа при пластической деформации и разупрочнение в результате нагрева. Если второй процесс преобладает, то в металле начинают развиваться диффузионные разупрочняющие процессы – отдых, коагуляция фаз, рекристаллизация, способствующие ползучести. Если при высоких температурах ползучесть происходит в результате диффузионных процессов, то при низких температурах она осуществляется за счет движения и размножения дислокаций, имеет термоактивизированную природу и зависит от ряда факторов, из которых

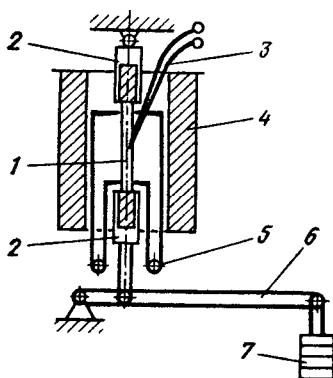


Рис. 3.19. Схема установки для испытания на ползучесть:

1 – образец; 2 – захват машины; 3 – термопара; 4 – печь; 5 – зеркальный индикатор для измерения деформации; 6 – рычаг; 7 – груз

наибольшую роль играют температура испытаний и структура металла.

Основными критериями жаропрочности металлов являются предел длительной прочности и предел ползучести. Образцы и схема установки для этих испытаний приведены на рис. 3.19 и 3.20.

Образец помещают в электрическую печь, нагревают до заданной температуры и прикладывают к нему определенную постоянную нагрузку. Возникающую в образце деформацию измеряют и по результатам испытаний серии образцов строят кривые длительной прочности и ползучести (рис. 3.21).

Пределом длительной прочности называют напряжение, которое приводит к разрушению образца при заданной температуре за определенное время, соответствующее условиям эксплуатации изделий. Предел длительной прочности обозначают σ_t^t , где индексы t и τ обозначают температуру и время испытаний: например, $\sigma_{200}^{700} = 300$ МПа означает, что длительная прочность металла при испытании в течение 200 ч при 700 °С составляет 300 МПа.

Кривая ползучести состоит из четырех участков (рис. 3.21). Участок *OA* соответствует упругой и пластической деформации, возникшей в момент приложения нагрузки. Участок *AB* характеризует неустановившуюся ползучесть, где металл деформируется с неравномерной скоростью, участок *BC* – установившуюся ползучесть и участок *CD* – ускоренное разрушение, связанное с образованием шейки.

Пределом ползучести называют напряжение, вызывающее заданную суммарную деформацию за определенное время при данной температуре. Предел ползучести обозначают $\sigma_{\delta/\tau}^t$, где t – температура, δ – суммарное удлинение, τ – время. Например, $\sigma_{1/1000}^{400} = 350$ МПа означает, что предел ползучести металла при 1 %-й деформации за 1000 ч при температуре испытаний 400 °С составляет 350 МПа. Для деталей, длительное время работающих при повышенных температурах, задается обычно скорость ползучести на установившейся стадии процесса, например 0,1 % за 10^4 ч или за 10^5 ч.

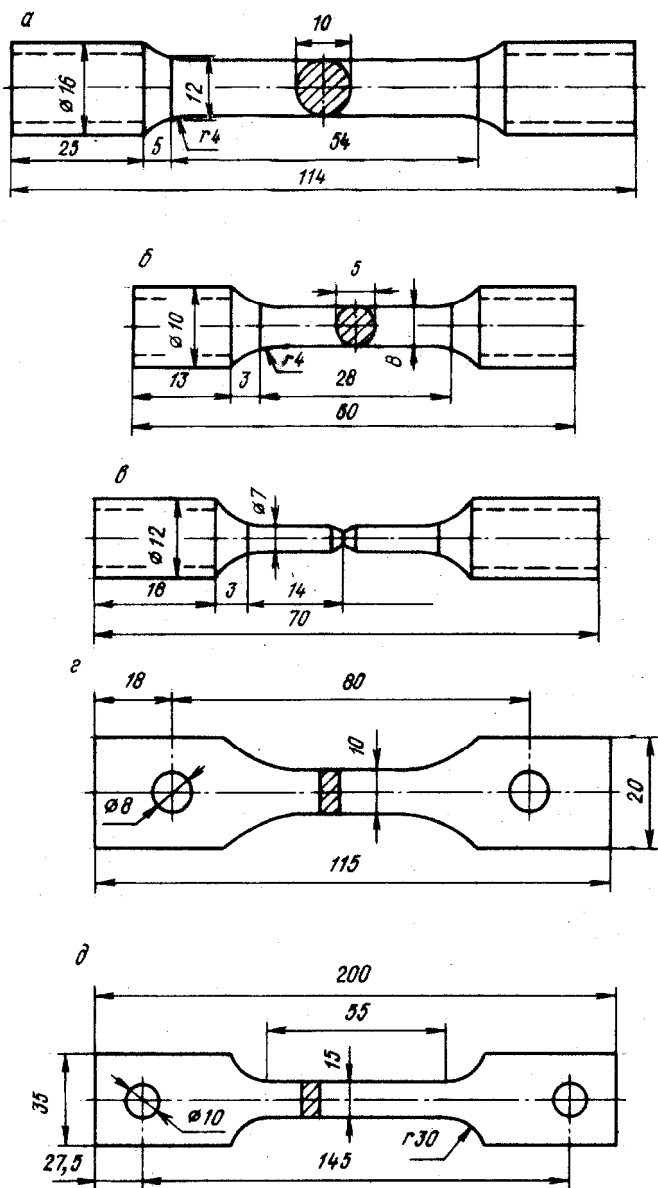


Рис. 3.20. Форма и размеры образцов для испытания на ползучесть:

a – цилиндрический укороченный; *б* – цилиндрический малый; *в* – с круговым надрезом; *г* – плоский малый; *д* – плоский

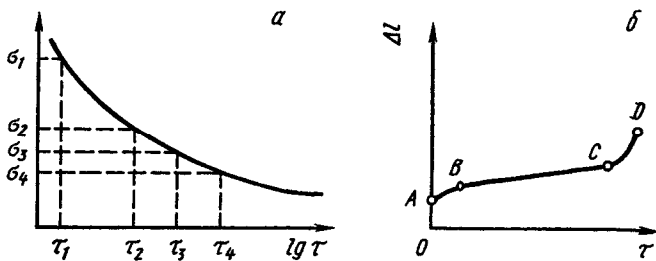


Рис. 3.21. Кривые длительной прочности (а) и ползучести (б)

Условия эксплуатации многих изделий, работающих при низких температурах, предусматривают их длительную безаварийную работу (более 10 лет) под нагрузкой. В таких изделиях, как резервуары и емкости для хранения и транспортировки криогенных жидкостей, обладающих повышенным запасом упругой энергии в системе, деформация, обусловленная ползучестью, может способствовать значительному росту напряжений в отдельных зонах конструкции. При этом, учитывая действие низких температур эксплуатации, существенно усиливается опасность хрупкого разрушения.

При низкотемпературных испытаниях ползучести необходимая температура создается за счет того, что образец находится в среде охлаждающей жидкости, а постоянное нагружение передается на образец через верхний или нижний захват испытательной машины.

В табл. 3.2. приведены отечественные и зарубежные обозначения основных механических свойств и их наименования на русском и английском языке.

Трибологические испытания

При трибологических испытаниях (испытаниях на износ, износостойкость) основными понятиями являются изнашивание, износ и износостойкость.

Изнашиванием называется процесс постепенного изменения размеров, формы или состояния поверхности образца или детали вследствие разрушения поверхностного слоя в процессе трения.

Износ – результат изнашивания, определяемый с помощью количественной оценки процесса изнашивания.

Износостойкость (wear resistance) – способность материалов или деталей сопротивляться изнашиванию в условиях внешнего трения.

Т а б л и ц а 3.2

**Обозначения основных механических свойств по отечественным
и зарубежным стандартам**

Свойство	Обозначение, стандарт		Определение
	отечест- венный	зару- бежный	
Модуль упругости (elastic modulus)	E	E	Отношение приращения напряжения к соответствующему приращению удлинения в пределах упругой деформации
Предел текучести физический	σ	Re	Напряжение, при котором материал изменяет свою длину при постоянной нагрузке
Предел текучести условный (yield strength)	$\sigma_{0,2}$	Rp ^{0,2}	Напряжение для материалов, не имеющих площадки текучести, при котором остаточное удлинение составляет 0,2 % первоначальной длины
Временное сопро- тивление, или предел прочности (tensile strength)	σ_b	Rm	Напряжение, соответствующее наибольшей нагрузке, предшествующей разрушению образца
Относительное удлинение (spe- cific elongation)	δ	A ₅ , A ₁₀	Отношение приращения расчетной длины образца после разрушения к начальной расчетной длине, %
Относительное сужение (reduc- tion of area)	ψ	Z	Отношение разности первоначального сечения и минимальной площади поперечного сечения образца после разрушения к первоначальной площади, %
Предел ползуче- сти (creep limit)	$\sigma_{0,2/100}^{700}$	R _{0,2/100} ⁷⁰⁰	Пример: напряжение, которое вызы- вает деформацию 0,2 % за 100 ч при 700 °C
Предел длитель- ной прочности (stress-rupture strength)	σ_{1000}^{700}	R ₁₀₀₀ ⁷⁰⁰	Пример: напряжение, вызывающее разрушение металла за 1000 ч испы- тания при постоянной температуре 700 °C
Предел выносли- вости (fatigue strength)	σ_R	σ_k, τ_k	Максимальное напряжение, которое выдерживает материал не разрушаясь при достаточно большом числе по- вторно-переменных нагружений (цик- лов)

Свойство	Обозначение, стандарт		Определение
	отечественный	зарубежный	
Твердость по Бринеллю (hardness)	НВ		Отношение нагрузки, вдавливающей стальной шарик в испытуемый материал, к площади поверхности получаемой сферической лунки в металле
Ударная вязкость (impact strength)	КСТ, КСУ, KCV	КСТ, КСУ, KCV	Работа удара, отнесенная к начальной площади поперечного сечения образца в месте концентратора (Т – трещина; U – надрез с радиусом 1 мм; V – с радиусом 0,25 мм)

Износ конкретных деталей и узлов определяется природой контактирующих материалов и условиями трения.

Большое число факторов, влияющих на процесс изнашивания деталей машин, обуславливают использование следующих этапов испытаний:

- 1) обычные лабораторные испытания физических и механических свойств материалов;
- 2) испытание материалов на трение и износ на лабораторных установках;
- 3) стендовые испытания узлов трения;
- 4) натурные (эксплуатационные) испытания деталей машин и механизмов.

Наиболее надежной проверкой правильности выбора материала или способов его обработки применительно к конкретной детали являются испытания этой детали в изделии в реальных условиях эксплуатации этого изделия (натурные испытания). Эти испытания, как правило, являются обязательными при оценке работоспособности деталей или узлов, изготовленных из новых материалов или по новой технологии, но так как они дорогостоящие и связаны с практическими трудностями (длительность испытаний, необходимость разборки узлов изделия для определения износа детали, трудность точного определения величины износа), а также с невозможностью проведения многовариантных испытаний, то этому виду испытания всегда предшествуют какие-то из первых трех видов, а иногда и все три.

При изучении на первом этапе физических и механических свойств материалов и прогнозировании на их базе износостойкости этих материалов обычно основываются на том, что между из-

носостойкостью и твердостью, износостойкостью и модулем упругости или коэффициентом жесткости существует близкая к линейной зависимость.

На втором этапе испытаний обычно производится оценка влияния уровня заданных физико-механических свойств материалов в сочетании с выбранными режимами трения на износостойкость этих материалов.

Для правильного выбора методики и условий испытаний на лабораторной установке следует подробно ознакомиться с условиями работы исследуемой детали или узла трения, т. е. выявить характер смазки трущихся поверхностей, скорость скольжения, давление в зоне контакта, температуру в поверхностном слое трущихся деталей и другие характеристики, а также определить основной механизм изнашивания пары.

При проведении испытаний на лабораторных установках требуется воспроизведение всей совокупности основных условий на поверхности трения, которые имеют место при реальной эксплуатации деталей и узлов с обязательным сохранением основного механизма изнашивания пары.

Выявить основной механизм изнашивания возможно только при детальном изучении повреждений поверхности слоев деталей, а также при выявлении структурных изменений, происходящих в активных слоях деталей в процессе трения.

В тех случаях, когда прямое воспроизведение эксплуатационных условий трения на лабораторных установках затруднено, используются следующие принципы правильности выбора условий испытаний.

1. Принцип В. А. Кислика – обеспечение одинаковой формы разрушения материала при испытании на лабораторной установке и при эксплуатации детали;

2. Принцип Б. И. Костецкого – обеспечение одинакового характера повреждений поверхности, структурных изменений и изменений микротвердости поверхностного слоя материала, испытанного на лабораторных установках и в условиях реальной эксплуатации.

Лабораторные машины для испытания на изнашивание подразделяются на следующие группы:

- машины, воспроизводящие определенный заданный вид изнашивания;
- машины, воспроизводящие определенное заданное сочетание условий трения;
- машины универсального типа;
- машины для испытания в частных условиях трения (отличных от первых двух групп).

Всего существует восемь типов лабораторных установок, позволяющих воспроизводить условия трения и изнашивания, возникающие при эксплуатации машин и механизмов.

Так как наиболее распространенным является абразивный вид изнашивания, то среди лабораторных установок, предназначенных для испытания материалов на изнашивание можно выделить машину Х4-Б, на которой производятся испытания на абразивное изнашивание при трении об абразивное полотно или бумагу (изнашивание закрепленным абразивом).

На результат испытания большое влияние оказывает отношение твердости абразива к твердости испытуемого материала H_a/H_m . При $H_a < H_m$ износ образца очень мал или вообще отсутствует, при $H_a/H_m \geq 1,4 \dots 1,6$ износ сохраняет постоянные значения, т. е. уже не зависит от твердости абразива. В этом случае основным механизмом изнашивания материала закрепленным абразивом является микрорезание.

Из машин универсального типа можно выделить машину для испытания на изнашивание типа МИ, аналогичную по конструкции широко применяемой машине Амслера. На этой машине можно вести испытания при трении скольжения, при трении качения, при трении качения с проскальзыванием, как при смазке, так и без нее. Виды образцов для испытания на изнашивание на машине МИ показаны на рис. 3.22.

При проведении стендовых испытаний производится оценка фактического износа самих деталей или узлов в условиях, близких к тем, в которых они эксплуатируются. Для этих целей конструируются специальные стенды, позволяющие имитировать реальные условия нагружения и износа деталей и узлов.

При испытании деталей машин и узлов на изнашивание в условиях эксплуатации (натурные испытания) определяют ресурс

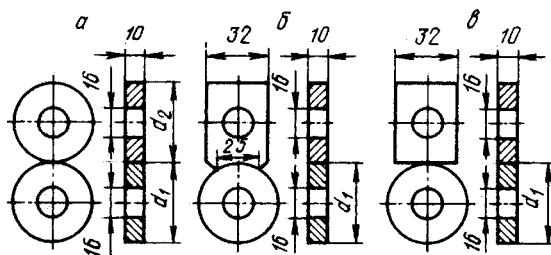


Рис. 3.22. Форма и размеры образцов для испытания на изнашивание на машине типа Амслера:

а – при чистом качении (верхний образец свободен на оси) и при качении с проскальзыванием (верхний образец вращается с осью); б – при скольжении, схема испытания «врезанием»; в – при скольжении

работы деталей и узлов и делают окончательные выводы о правильности выбора материалов для изучаемой пары трения.

Изменение выходных параметров детали и узла дает лишь косвенное представление о величине износа. Наиболее полную информацию о величине износа и его распределении по поверхности трения дают дифференциальные методы измерения износа: микрометрирование, метод искусственных баз, метод поверхностной активации.

- Метод микрометрирования основан на измерении деталей до и после испытаний с помощью инструментальных микрометров, микрометров, индикаторов и других приборов. Для определения малых величин износа и характера распределения его по рабочей поверхности деталей применяют метод профилографирования поверхности с помощью профилографов различных типов. Вертикальное увеличение профилографов составляет 400–200 000, что позволяет с большой точностью определять износ. О величине износа судят на основании сопоставления профилограмм, снятых с рабочей поверхности деталей до и после испытаний.
- Метод искусственных баз состоит в том, что на рабочую поверхность деталей наносят углубления строго определенной геометрической формы (конус, пирамида, сфера и др.). При изнашивании поверхности и слоя детали происходит уменьшение глубины и других размеров углубления, по которым судят о величине линейного износа данного участка поверхности.

Метод искусственных баз предназначен для оценки местного или локального линейного износа деталей. Система углублений позволяет оценивать характер разрушения износа на рабочей поверхности деталей. Использование отпечатков, наносимых с помощью прибора ПМТ-3 (для определения микротвердости), позволяет оценивать величину изнашивания отдельных структурных составляющих материала (например, карбидной фазы).

В производственных условиях при измерении линейного износа в труднодоступных местах деталей больших размеров отпечатки наносят коническими кернами или высверливают отверстия конической формы.

- Метод поверхностной активации, разработанный В. И. Постниковым, основан на создании радиоактивного поверхностного слоя глубиной 0,05–0,5 мм в заданном участке поверхности детали посредством облучения его заряженными частицами (протонами, нейтронами, α -частицами), ускоренными до энергии 10–20 МэВ. Облучение деталей осуществляется на специальном ускорителе (циклотроне). Одновременно с деталями активизируются образцы, которые затем исполь-

зуются для построения тарировочного графика зависимости изменения радиоактивности поверхности от глубины изношенного слоя. Тарировочный график строят на основании лабораторных испытаний активированных образцов, а затем используют для определения величины износа детали в процессе их эксплуатации по уменьшению радиоактивности поверхности. Чувствительность метода 1–2 мкм.

3.4. ОЦЕНКА КОНСТРУКЦИОННОЙ ПРОЧНОСТИ МЕТОДАМИ МЕХАНИКИ РАЗРУШЕНИЯ

Трещиностойкость (cracking resistance) металлов и коэффициент интенсивности напряжений

Традиционные методы конструирования механизмов, машин и инженерных сооружений, основанные на курсе сопротивления материалов, исходят из предположения о материале как сплошном теле, свободном от дефектов. Однако таких идеальных материалов практически нет. Еще до нагружения в конструкционных материалах присутствуют трещиноподобные дефекты в виде инородных включений, газовой пористости и других несплошностей. Типичными примерами трещиноподобных дефектов в металлах являются трещины, образующиеся при затвердевании сварных швов и отливок, в зонах термического влияния при сварке, в стальном прокате вокруг неметаллических включений, а также трещины, возникающие вследствие усталости и коррозии под напряжением.

Такие дефекты можно обнаружить, используя ультразвуковой контроль или какой-либо другой метод неразрушающего контроля, и с помощью методов механики разрушения определить максимально допустимый размер дефекта, при котором катастрофическое разрушение может быть предотвращено. В определенных условиях эти дефекты могут инициировать разрушение даже при нагрузках, значительно меньших прочностных свойств материала, определенных при обычных механических испытаниях. Основная задача механики разрушения – выявить условия, при которых может произойти разрушение, и оценить степень безопасности конструкции.

Дефекты типа трещин являются концентраторами напряжений, которые тем больше, чем острее трещина и больше ее длина. Номинальные напряжения в вершине эллиптической трещины (рис. 3.23) определяются по формуле:

$$\sigma_n = \sigma_{cp} \left(1 + 2\sqrt{c/\rho}\right) \approx 2\sigma_{cp} \sqrt{c/\rho},$$

где σ_{cp} – среднее приложенное напряжение; c – длина большой полуоси эллипса (трещины); ρ – радиус в вершине эллипса (трещины).

Рис. 3.23. Распределение напряжений у вершины эллиптической трещины

Отсюда коэффициент концентрации напряжений $k = 2\sqrt{c/\rho}$.

В случае достаточно острой и длинной трещины напряжения вблизи ее вершины могут достигать значений, превышающих разрушающее напряжение материала даже при сравнительно малом приложенном напряжении. Для инициирования разрушения совсем не нужно, чтобы средние напряжения по сечению детали достигали значений прочности. Достаточно создать их только в вершине дефекта, чтобы трещина начала распространяться.

Для того чтобы предсказать поведение трещины, определить перспективы ее развития или остановки, необходимо провести анализ напряженного состояния вблизи вершины трещины.

При продвижении трещины имеют место два процесса: высвобождение упругой энергии V , запасенной системой, и затрата энергии U на образование новых поверхностей растущей трещины. Из сопоставления высвобождающейся упругой энергии и поверхностной энергии Гриффитс вывел уравнение энергетического баланса неустойчивого роста трещины.

Хрупкая тонкая пластина единичной толщины (см. рис. 3.23) находится под действием внешних сил, создающих напряжения σ . Запасенная упругая энергия в единице объема пластины без трещины

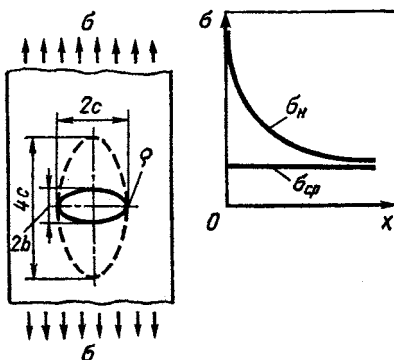
$$A = \sigma \varepsilon / 2 = \sigma^2 / 2E,$$

где σ – приложенное внешнее напряжение; ε – деформация; E – модуль нормальной упругости ($E = \sigma/\varepsilon$).

Если в пластине внезапно образуется сквозная эллиптическая трещина длиной $2c$, расположенная под прямым углом к направлению действующих напряжений, то упругая энергия высвободится в зоне трещины, представляющей собой область эллиптической формы объемом $2\pi c^2$. Высвобождающаяся энергия упругой деформации в пластине

$$V = [\sigma^2 / 2E] \cdot 2\pi c^2 = \pi c^2 \sigma^2 / E.$$

Для образования трещины необходимо затратить энергию, так как при ее появлении возникают две новые поверхности. В пластине единичной толщины затрата энергии $Q = 4c\gamma$.



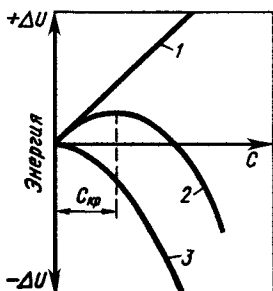


Рис. 3.24. Схема изменения энергии системы при росте трещины (по Гриффитсу):

1 — затрата энергии на образование новых поверхностей; 2 — изменение общей энергии; 3 — высвобождающаяся упругая энергия

Энергия U расходуется системой, поэтому она имеет знак минус, а энергия Q поглощается, поэтому она является положительной (рис. 3.24). Общая энергия пластины сначала растет, а после достижения трещиной критического размера $c_{кр}$ начинает снижаться.

Поведение трещины в растягиваемой пластине зависит от того, в какую сторону будет изменяться общая энергия пластины при малом приращении длины трещины. Если с ростом трещины энергия пластины будет уменьшаться, то трещина будет расти без внешнего дополнительного воздействия, т. е. самопроизвольно. В поведении трещины возможны три случая:

- трещина устойчива и без дополнительной деформации не растет: $(d/dc)(-V + Q) > 0$;
- трещина легко распространяется: $(d/dc)(-V + Q) < 0$;
- условие неустойчивости трещины: $(d/dc)(-V + Q) = 0$.

Из условия неустойчивости трещины следует, что

$$(d/dc)(-V + Q) = (d/dc)[-(\pi c^2 \sigma^2)/E + 4c\gamma] = -(2\pi c \sigma^2)/E + 4\gamma = 0.$$

Отсюда критическое разрушающее напряжение в хрупкой пластине при наличии трещины данного размера $\sigma_{кр} = \sqrt{2E\gamma/(\pi c)}$.

Для данного растягивающего напряжения критическая длина трещины $c_{кр} = 2E\gamma/(\pi \sigma^2)$.

Если взять вторую производную от выражения в скобках в формуле для условия неустойчивости, то полученное значение будет со знаком минус. Это означает, что критической длине трещины соответствует максимум энергии, и ее дальнейший рост будет происходить самопроизвольно за счет высвобождения накопленной упругой энергии.

Из найденных выражений следует, что при отсутствии пластической деформации произведение $\sigma\sqrt{c}$ должно быть постоянной величиной для данного материала. Гриффитс проверил постоянство этого произведения испытанием на разрыв внутренним гидравлическим давлением стеклянных трубок с нанесением алмазом царапин разной длины. Во всех случаях произведение $\sigma\sqrt{c}$ оставалось постоянным, что подтвердило справедливость выводов Гриффитса.

Для плоского деформированного состояния при равенстве нулю одной из деформаций, т. е. в случае прямого, без скосов, излома, перпендикулярного действующим силам, критическое разрушающее напряжение $\sigma_{кр} = \sqrt{2E\gamma/[\pi c(1-\mu^2)]}$, где μ – коэффициент Пуассона.

Современное состояние теории развития трещин и механики разрушения основано на работах Ирвина, относящихся к 1950–1960 гг. Такие характеристики, как температура остановки трещины, порог хладноломкости, ударная вязкость или ее составляющие и др., позволяют проводить качественное сопоставление разных материалов и определять их преимущественную пригодность для данной конструкции. Однако они не могут быть использованы в количественных расчетах.

Опираясь на работы Гриффитса и других исследователей, Ирвин ввел в механику квазихрупкого разрушения новый параметр – *коэффициент интенсивности напряжений*. Преимущество использования этого параметра заключается в возможности его экспериментального определения и подстановки в расчеты на прочность. Стало возможным прогнозировать поведение несплошного материала в конструкциях на основе предварительных инженерных расчетов.

Для описания переходов от состояния стабильности образца с трещиной под действием приложенной нагрузки к катастрофическому разрушению Ирвин сопоставил два критерия оценки: энергетический и силовой. Рассмотрев связь этих критериев, он доказал равноценность энергетического и силового подхода.

При плоском напряженном состоянии при распространении трещины изменение упругой энергии dU с увеличением раскрывающихся поверхностей трещины dF происходит по условию:

$$dU/dF = dU/(2dc) = G, \text{ где } U = \pi c^2 \sigma^2 / (2E).$$

Отсюда при плоском напряженном состоянии

$$G = \pi c \sigma^2 / E,$$

где c – полудлина трещины; σ – среднее приложенное напряжение, E – модуль нормальной упругости.

При плоском деформированном состоянии

$$G = (1 - \mu^2) \pi c \sigma^2 / E.$$

Смысл параметра G по Ирвину состоит в определении сопротивления движению трещины. Этот критерий связывает вместе приложенное напряжение и размер дефекта, т. е. значения, от которых зависит работоспособность материала.

Самопроизвольное разрушение будет иметь место в том случае, если G достигнет значения G_c , характеризующего критическое сопротивление продвижению трещины. Критерием разрушения является условие $G > G_c$. Можно G интерпретировать как энергию, которую необходимо затратить для распространения трещины на единицу поверхности раскрытия трещины в момент начала ее самопроизвольного роста. Из сопоставления найденного значения G_c и критического напряжения, определенного по формуле Гриффитса, видно, что они имеют одинаковый вид и что $G_c = 2\gamma$.

Таким образом, обе концепции (Гриффитса и Ирвина) приводят к одинаковым результатам, несмотря на различие исходных предпосылок.

Для удобства экспериментальной оценки и выполнения прочностных расчетов Ирвин ввел другой параметр – *коэффициент интенсивности напряжений* K , являющийся математической интерпретацией критерия G .

Физический смысл параметра K сложен для восприятия, особенно из-за его непривычной размерности: напряжение, умноженное на корень квадратный из длины. Важно понять, что K – это коэффициент, характеризующий интенсивность поля напряжений перед трещиной. Коэффициент интенсивности напряжений K можно сравнить с напряженностью магнитного или электрического поля:

$$G = K^2 / E; \quad K^2 = GE; \quad K = \sqrt{GE} = \sigma \sqrt{\pi c},$$

где σ – среднее приложенное напряжение; c – полудлина трещины. Отсюда K имеет единицу измерения МПа $\cdot$ м^{1/2}.

Неустойчивость трещины проявляется при достижении коэффициентом K величины критического коэффициента интенсивности напряжений K_c , обычно называемого *вязкостью разрушения*. K_c является важнейшей характеристикой материала в механике разрушения. Критерий K_c связывает величину напряжений в момент разрушения и критический размер трещины.

Существует три типа раскрытия трещины (рис. 3.25). Соответствующие им параметры интенсивности напряжений обозначают индексами I, II, III, или K_I , K_{II} , K_{III} , G_I , G_{II} , G_{III} . Тип I соответствует разрушению отрывом, когда растягивающие напряжения перпендикулярны к плоскостям трещины. Тип II представляет собой поперечный сдвиг относительно плоскости трещины, а тип III – антиплоская деформация, при которой происходит сдвиг плоскостей трещины в стороны, когда сдвиговые напряжения параллельны фронту трещины. Из трех типов раскрытия трещины наибольший интерес представляет первый – отрыв с симметричным распределением напряжений относительно плоскости трещины. Он встречается наиболее часто.

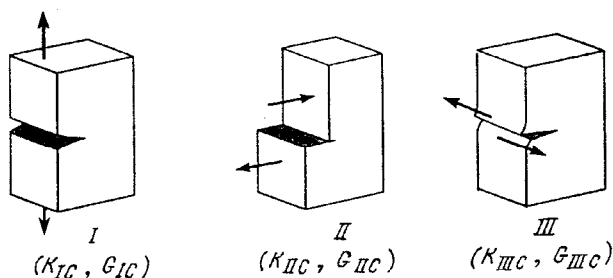


Рис. 3.25. Типы раскрытия трещины (по Ирвину):

I – разрушение отрывом; *II* – поперечный сдвиг; *III* – антиплоская деформация

Рост трещины связан с пластической деформацией, идущей впереди вершины трещины. Формулы Ирвина применительно к металлам справедливы только в том случае, когда размер пластической зоны мал по сравнению с длиной трещины и оставшимся сечением образца. При плоской деформации зона пластической деформации значительно меньше, чем в случае плоского напряженного состояния.

Воздействие окружающего упругонапряженного материала ограничивает размер зоны пластической деформации. Поэтому в средней части достаточно толстого образца размер пластической зоны минимален, и трещина находится в области плоской деформации. В периферийных областях, где размер пластической зоны значительно больше, материал находится в плоском напряженном состоянии. Разрушение в этих местах происходит по сдвиговому механизму с максимальным поглощением энергии. Следовательно, чем толще образец, тем стесненнее деформация, тем более точным становится анализ на базе механики разрушения.

Для образцов разной толщины возможны различные виды разрушения (рис. 3.26): сдвигом, частичным сдвигом, от нормальных напряжений. Вязкость разрушения определяется относительным развитием нормального и наклонного (скосом) участков разрушения. У достаточно толстых образцов с высокоразвитой поверхностью нормального разрушения вязкость разрушения приближается к предельному значению K_{Ic} – вязкости разрушения в условиях плоской деформации. Начиная с этой толщины образца, K_{Ic} и G_{Ic} практически не изменяются и являются константами материала (рис. 3.27).

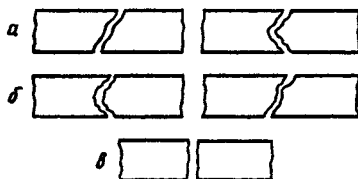


Рис. 3.26. Виды разрушения:

a – сдвигом; *b* – частичным сдвигом; *c* – от нормальных напряжений

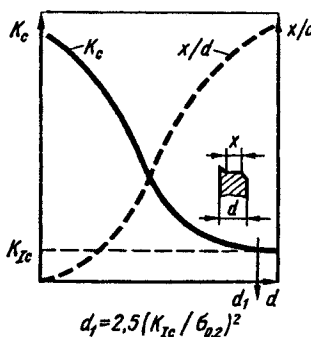


Рис. 3.27. Зависимость вязкости разрушения от толщины образца

Таким образом, K_{Ic} — это критический коэффициент интенсивности напряжений при плоской деформации, когда разрушение происходит путем либо смешанного (прямого и косого), либо только прямого излома. Коэффициент K_c не является константой материала, т. е. зависит от размеров образца. Критический коэффициент интенсивности

напряжений при плоской деформации не зависит от геометрии образца и является константой материала. Коэффициент K_{Ic} — предельная характеристика, определяемая при наиболее жестких условиях испытаний, к которой стремится K_c по мере увеличения толщины образца.

Учитывая, что K_{Ic} является крайней страховочной характеристикой, могут быть случаи, когда ее использование недостаточно оправдано, например, когда материалу не приходится работать при той толщине, при которой производилось определение K_{Ic} . Разрушение тонколистовых конструкций происходит в условиях плосконапряженного состояния. Использование K_{Ic} в качестве браковочной характеристики может привести к забраковыванию потенциально годных материалов, способных удовлетворительно работать при меньших толщинах.

Знание характеристик вязкости разрушения позволяет определять максимально допустимые напряжения в конструкции при наличии трещин определенной длины. Приложенные напряжения должны быть ниже разрушающего напряжения, найденного с помощью K_{Ic} . Одновременно может решаться и другая задача, связанная с определением критического размера дефекта при данном приложенном напряжении и сопоставлением его с максимальным размером исходных дефектов в металле.

Материалы с хорошими характеристиками механических свойств могут оказаться непригодными из-за низкого сопротивления развитию трещины. Если при дефектоскопии металла выявится, что длина трещин меньше критического значения, то для оценки надежности конструкции необходимо установить, могут ли условия ее эксплуатации вызвать развитие трещин. Распространение трещин при длине, меньшей критической, возможно при действии таких факторов, как циклические нагрузки, коррозия, водородное охрупчивание и др.

Испытания на вязкость разрушения (ГОСТ 25.506–85)

Статические, динамические и циклические испытания сопротивления развитию трещины или вязкости разрушения сводятся к следующей общей процедуре. В образцах определенной формы и размера наводится искусственная трещина. Затем производят нагружение образца с одновременной записью нагрузки и смещения берегов трещины.

Различают следующие основные виды образцов для определения вязкости разрушения при статическом нагружении (рис. 3.28):

- I – цилиндрический образец с кольцевым надрезом и трещиной для испытаний на осевое растяжение и изгиб;
- II – плоский образец с центральной сквозной трещиной или симметричными краевыми трещинами для испытаний на осевое растяжение;
- III – плоский образец с боковым односторонним надрезом и трещиной для испытаний на растяжение;
- IV – плоский образец с боковым надрезом и трещиной для испытаний на сосредоточенный изгиб;
- V – плоский образец с односторонней боковой усталостной трещиной для испытаний на внецентренное растяжение;
- VI – дисковый образец с односторонним надрезом и трещиной для испытаний на внецентренное растяжение.

Форму и размеры образцов для определения характеристик вязкости разрушения выбирают с учетом целей испытания, назначения, размеров и форм сечения заготовок, прочности и пластичности материала, температурных условий его эксплуатации.

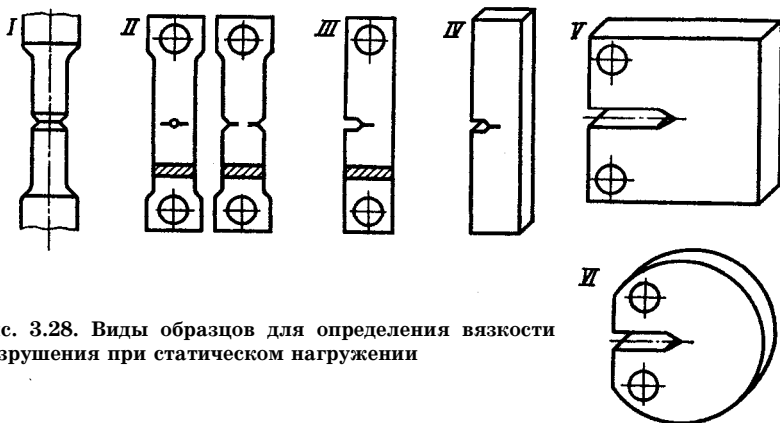


Рис. 3.28. Виды образцов для определения вязкости разрушения при статическом нагружении

Различают силовые, деформационные, энергетические критерии разрушения. К силовым критериям относят критические значения коэффициентов интенсивности напряжений K_c , K_{Ic} ; к деформационным – критическое раскрытие трещин δ_c и коэффициент интенсивности деформации K_{ce} ; к энергетическим – удельную энергию продвижения трещины на единицу поверхности раскрытия G_c , G_{Ic} . В качестве основных рекомендуются критерии K_c и K_{Ic} . При определении K_c или δ_c целесообразно использовать образцы с толщиной, равной толщине элемента конструкции. Корректность определения K_{Ic} зависит от размеров образцов.

Усталостная трещина создается от исходного надреза за счет приложения к образцу циклической нагрузки. Во время опыта производится автоматическая запись данных о нагрузке на образец и росте трещины. При этом особенно важно правильное определение нагрузки на образец в момент скачка трещины. Регистрация данных о росте трещины производится с помощью измерителя деформации с тензодатчиками. Измеритель деформации устанавливают в образце или с помощью специально прикрепляемых к образцу упоров.

После того как образец с трещиной подготовлен, его устанавливают в испытательной машине и производят его непрерывное нагружение с одновременной записью диаграммы нагрузка – смещение берегов надреза. Образцы должны иметь толщину, обеспечивающую разрушение в условиях плоской деформации. Для разрушившихся образцов характерно отсутствие деформации по толщине, в изломе отсутствуют «губы среза» или утяжки кромок.

Основным недостатком испытаний на вязкость разрушения в условиях плоской деформации является необходимость использования чрезмерно больших образцов при исследовании металлов низкой и средней прочности. Например, образцы из стали 20 с $\sigma_{0.2} = 280$ МПа должны иметь толщину более 250 мм. Нанесение на боковые поверхности образцов дополнительных острых надрезов позволяет более чем в два раза уменьшить размеры образцов и получить при этом достоверные значения K_{Ic} для сталей низкой прочности. Такая методика определения K_{Ic} по данным измерения податливости компактного образца с пазами обладает высокой точностью. Условия плоской деформации у вершины трещины могут также достигаться за счет охрупчивания боковых поверхностных слоев материала образца.

Известно, что склонность к хрупкому разрушению определяется действием ряда внешних и внутренних факторов. Эти же факторы оказывают влияние и на вязкость разрушения.

Вязкость разрушения тесно связана с показателями прочности материалов σ_t и σ_b . Увеличение прочности сопровождается сни-

жением пластичности и вязкости разрушения. Это объясняется тем, что у высокопрочных материалов мала энергия, поглощаемая при разрушении, уровень которой определяется величиной пластической деформации у вершины трещины. Для высокопрочных материалов эффект увеличения прочности существенно перекрывается снижением пластичности, в результате чего вязкость разрушения уменьшается.

Материалы средней и низкой прочности при комнатной температуре обычно имеют более высокие значения K_{Ic} , чем высокопрочные. С понижением температуры ситуация меняется, особенно для сплавов, имеющих ОЦК и ГП кристаллические решетки. С понижением температуры прочность растет, и при определенных условиях поведение материала средней и низкой прочности становится таким же, как и поведение высокопрочного материала при комнатной температуре.

Характер температурной зависимости σ_t и K_{Ic} для одной из низколегированных марок стали приведен на рис. 3.29. Эта сталь имеет высокие значения K_{Ic} при комнатной температуре, но с понижением температуры K_{Ic} резко падает. Вязкое разрушение по сдвиговому механизму переходит к низкоэнергетическому. С понижением температуры растет стесненность пластической деформации. Коэффициент K_c переходит в K_{Ic} при меньших толщинах материала. Поэтому при низких температурах испытания вязкости разрушения можно проводить на образцах меньших размеров.

Размер зерна поликристаллических материалов является одним из основных параметров микроструктуры. Уменьшение размеров зерен позволяет одновременно увеличить прочность и вязкость металлов. Поэтому при измельчении зерна возрастает такой комплексный показатель свойств, каким является вязкость разрушения. Использование таких технологических приемов, как контроль процесса выплавки и особенно раскисления стали, понижение температуры конца прокатки, термоциклическая и термомеханическая обработка, способствующих измельчению зерна, позволяет одновременно повысить вязкость разрушения.

Влияние легирующих элементов на вязкость разрушения прежде всего обусловлено их воздействием на величину зерна. Элементы, способствующие измельчению зерна, повышают вязкость разрушения, а

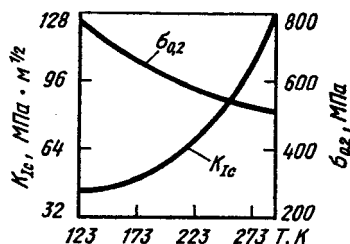


Рис. 3.29. Температурная зависимость предела текучести и вязкости разрушения деформированной высоколегированной конструкционной стали

элементы, упрочняющие твердые растворы, наоборот, понижают вязкость разрушения. Эффективное измельчение зерна достигается введением нитридо- и карбидообразующих элементов: ванадия, ниобия, титана. Использование алюминия для раскисления способствует получению в спокойных сталях более мелкого зерна, чем в кипящих и полуспокойных.

Знание параметров вязкости разрушения позволяет обеспечить надежность конструкции. Это особенно важно в тех случаях, когда применяются новые высокопрочные материалы в новых проектах, которые не имеют аналогов в прошлом, а безопасность изделий должна быть бесспорно обеспечена. Поэтому один из авторов линейной механики разрушения Д. Р. Ирвин указывает на необходимость срочного обучения инженеров этой дисциплине, ибо “создание новых конструкций редко ждет, пока конструкторы устранят все пробелы в своем образовании”.

Примеры практического использования параметров вязкости разрушения*

Ниже приведены рабочие примеры применения методики определения параметров вязкости разрушения, показывающие, как можно использовать полученную информацию для предотвращения разрушения при эксплуатации механизмов и инженерных сооружений.

Расчетным уравнением для напряжения разрушения в условиях плоской деформации является выражение:

$$\sigma_{кр} = \sqrt{2EG_c / [\pi c(1 - \mu^2)]},$$

для плосконапряженного состояния

$$\sigma_{кр} = \sqrt{2EG_c / (\pi c)},$$

где E – модуль нормальной упругости; G_c – критическое сопротивление развитию трещины; μ – коэффициент Пуассона; c – полудлина трещины.

Коэффициент интенсивности напряжений $K = \sqrt{GE} = \sigma\sqrt{\pi c}$.

Пример 1. Расчет минимального размера дефекта

Корпус ракетного двигателя можно изготовить в виде тонкостенной трубы: а) низколегированной стали с пределом текучести 1200 МПа и вязкостью разрушения 24 кДж · м⁻², измеренной на листах подходящей толщины, б) из мартенситно-стареющей ста-

* Примеры использования параметров вязкости разрушения взяты из книги *J. F. Knott, P. A. Withey. Fracture Mechanics. Worked Examples / The Institute of Materials. London, 1993, 108 p.*

ли с пределом текучести 1800 МПа и вязкостью разрушения $24 \text{ кДж} \cdot \text{м}^{-2}$.

Конструкторская документация для данного случая определяет допустимое напряжение, как $\sigma_{0,2}/1,5$, где $\sigma_{0,2}$ – предел текучести, а 1,5 – коэффициент запаса. Требуется рассчитать максимальный размер дефекта, способный привести к хрупкому разрушению обоих материалов при эксплуатации. В обоих случаях модуль нормальной упругости может быть принят равным 200 ГПа.

Решение. Для тонкого листа в случае плосконапряженного состояния формула для напряжения разрушения $\sigma_{кр}$ имеет следующий вид:

$$\sigma_{кр} = \left(\frac{E G_c}{\pi c} \right)^{1/2}.$$

Если разрушение происходит во время эксплуатации, то необходимо вычислить значение c , при котором $\sigma_{кр} = \sigma_{0,2}/1,5$.

а) В случае низколегированной стали

$$\sigma_{0,2} = 1200 \text{ МПа}, \quad \sigma_{0,2}/1,5 = 800 \text{ МПа}, \quad G_c = 24 \text{ кДж} \cdot \text{м}^{-2}.$$

Подставив значения величин, получим:

$$800 = \left(\frac{200 \cdot 10^3 \cdot 24 \cdot 10^{-3}}{\pi c} \right)^{1/2}, \quad \text{или} \quad 64 \cdot 10^4 = \frac{48 \cdot 10^2}{\pi c}.$$

Тогда $c = \left(\frac{3}{4\pi} \right) \cdot 10^{-2} = 2,40 \text{ мм}$. Это полудлина центральной трещины. Поэтому максимально допустимая длина трещины равна 4,80 мм.

б) В случае мартенситно-стареющей стали

$$\sigma_{0,2} = 1800 \text{ МПа}, \quad \sigma_{0,2}/1,5 = 1200 \text{ МПа}, \quad G_c = 24 \text{ кДж} \cdot \text{м}^{-2}.$$

Тогда $1200 = \left(\frac{200 \cdot 10^3 \cdot 24 \cdot 10^{-3}}{\pi c} \right)^{1/2}$. Отсюда $c = \left(\frac{1}{3\pi} \right) \cdot 10^{-2} \text{ м} = 1,06 \text{ мм}$. Следовательно, максимальная допустимая длина трещины 2,12 мм.

Таким образом, при этих условиях нагружения и одинаковой вязкости разрушения низколегированная сталь более надежна по сравнению с более прочной мартенситно-стареющей сталью, поскольку она допускает присутствие в материале дефекта большего размера.

Для того чтобы получить тот же допуск по размеру дефектов, вязкость разрушения мартенситно-стареющей стали должна быть увеличена в $(1800/1200)^2$ раз до значения $G_c = 54 \text{ кДж} \cdot \text{м}^{-2}$.

Пример 2. Расчет напряжения разрушения

Требуется рассчитать напряжение разрушения $\sigma_{кр}$ большого листа мартенситно-старееющей стали, содержащего трещину длиной 100 мм, если напряжение разрушения такого же листа с трещиной длиной 40 мм равно 480 МПа.

Решение. Из уравнения для критического напряжения следует $\sigma_{кр} = \text{const } c^{-1/2}$, где $2c = 40$ мм. Следовательно, $480 = \text{const} \cdot (0,02)^{-1/2}$. Тогда $\text{const} = 480 \cdot (0,02)^{1/2}$. Для $2c = 100$ мм $\sigma_{кр} = \text{const} \cdot (0,05)^{-1/2}$. Отсюда $\sigma_{кр} = 480 \left(\frac{0,02}{0,05} \right)^{1/2} = 304$ МПа.

Пример 3. Определение вязкости разрушения

Требуется определить вязкость разрушения K_c низколегированной и мартенситно-старееющей сталей, приведенных в примере 1.

Для плосконапряженного состояния $K = \sigma \sqrt{\pi c}$, $K_c = \sqrt{EG_c} = \sqrt{200 \cdot 10^3 \text{ МПа} \cdot 24 \cdot 10^{-3} \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-2}} = 69,3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

С учетом того, что допустимое напряжение задается как определенная доля от предела текучести, вязкость разрушения, определяемая как критическое значение K_c , K_{Ic} , должна линейно возрастать с увеличением предела текучести при условии сохранения постоянного размера допустимого дефекта.

Приведенные ранее формулы для определения K_{Ic} и G_{Ic} справедливы для бесконечного тела. Если тело имеет конечные размеры, то решение преобразуется с помощью алгебраических, тригонометрических или полиномиальных функций, которые обычно табулированы.

Поэтому результирующее значение $K_I = \sigma \sqrt{\pi c}$ должно измениться с учетом ширины образца.

Примеры формул для определения K для наиболее общих конфигураций нагружения:

Тип трещины	Интенсивность напряжений
Центральная трещина длиной $2c$ в бесконечной пластине	$K_I = \sigma (\pi c)^{1/2}$
Центральная трещина длиной $2c$ в пластине шириной W	$K_I = \sigma \left[W \text{tg} \left(\frac{\pi c}{W} \right) \right]^{1/2}$, или $K_I = \sigma \left[\pi c \text{cosec} \left(\frac{\pi c}{W} \right) \right]^{1/2}$
Центральная трещина в виде плоского диска радиуса c в бесконечном теле	$K_I = 2\sigma \left(\frac{c}{\pi} \right)^{1/2}$

Краевая трещина длиной c в полубесконечной пластине

Две симметричные краевые трещины, каждая длиной c , в пластине с общей шириной W

$$K_I = 1,12\sigma(\pi c)^{1/2}$$

$$K_I = \sigma W^{1/2} \left[\operatorname{tg} \left(\frac{\pi c}{W} \right) + 0,1 \sin \left(\frac{2\pi c}{W} \right) \right]^{1/2}$$

Пример 4. Разрушение пластины с центральной трещиной

Толстая пластина шириной 200 мм из высокопрочного алюминиевого сплава имеет в центре трещину длиной 80 мм. Какова вязкость разрушения сплава, если пластина разрушается при напряжении 100 МПа? При каком напряжении наступит разрушение при той же длине трещины в случае: а) бесконечного тела и б) пластины шириной 120 мм?

Решение с использованием функции тангенса. По формуле для пластины с центральной трещиной

$$K_I = \sigma \left[W \operatorname{tg} \left(\frac{\pi c}{W} \right) \right]^{1/2}.$$

Поскольку $\sigma = 100$ МПа, $c = 0,04$ м и $W = 0,2$ м,

$$\frac{c}{W} = 0,2 \quad \text{и} \quad \operatorname{tg} \left(\frac{\pi c}{W} \right) = 0,727.$$

Поэтому $K_I = 100 \text{ МПа} \sqrt{0,2 \text{ м} \cdot 0,727} = 38,1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Эта величина может быть использована в качестве вязкости разрушения K_{Ic} , если пластина будет достаточно толстой.

а) Бесконечное тело.

Из таблицы $K_I = \sigma \sqrt{\pi c}$, $\sigma_{кр} = K_{Ic} / \sqrt{\pi c} = 38,1 / \sqrt{0,04\pi} = 107,5$ МПа.

б) Пластина с центральной трещиной.

$W = 0,12$ м, $c/W = 0,333$; $\operatorname{tg}(\pi c/W) = 1,732$. $\sigma_{кр} = K_{Ic} / \sqrt{W \operatorname{tg}(\pi c/W)} = 38,1 / \sqrt{0,12 \cdot 1,732} = 83,6$ МПа.

Решение с использованием функции косеканса. По формуле для пластины с центральной трещиной

$$K_I = \sigma \left[\pi c \operatorname{cosec} \left(\frac{\pi c}{W} \right) \right]^{1/2},$$

$\sigma = 100$ МПа, $c = 0,04$ м, $W = 0,2$ м, $c/W = 0,2$ и $\operatorname{cosec}(\pi c/W) = 1,236$.

Следовательно $K_I = 100 \sqrt{0,04\pi \cdot 1,236} = 39,4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

а) Бесконечное тело.

$K_I = \sigma \sqrt{\pi c}$. Тогда $\sigma_{кр} = K_{Ic} / \sqrt{\pi c} = 39,4 / \sqrt{0,04\pi} = 111,1$ МПа.

б) Пластина с центральной трещиной.

$$\sigma_{кр} = K_{Ic} / \sqrt{\pi c \cos \theta} = 39,4 / \sqrt{0,04\pi \cdot 2} = 78,6 \text{ МПа.}$$

Видно, что результаты, полученные по двум формулам, совпадают с точностью приблизительно до 5 %. Из двух выражений точнее то, в котором используется функция косеканса.

При расчетах распределений напряжений перед трещиной чаще используются функции напряжений в виде полиномиального ряда, чем алгебраические функции. Например, в случае образца с одним боковым надрезом и трещиной для испытаний на изгиб (Single edge notched, SEN) коэффициент интенсивности напряжений K может быть получен из выражения

$$K = \frac{PY}{BW^{1/2}},$$

где P – приложенная нагрузка, B – толщина образца, W – ширина образца, Y – безразмерная полиномиальная функция в виде ряда по половинам нечетных степеней (c/W) , начинаая от $(c/W)^{1/2}$ и до $(c/W)^{9/2}$.

Значения Y табулированы для каждого вида стандартных образцов и приведены в специальных таблицах.

3.5. ОСОБЕННОСТИ ИСПЫТАНИЙ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Температурно-силовые условия проведения механических испытаний должны быть максимально приближены к условиям работы материалов в реальных машинах и конструкциях.

Испытания при низких температурах более сложны, чем такие же испытания при комнатной температуре. При их проведении необходимо захлаживание образцов с помощью холодильных камер и криостатов, использование специальных средств измерения температуры и деформации образцов. Захлаживание осуществляется с помощью специальных хладагентов.

Температуры кипения обычно применяемых для этой цели газов имеют следующие значения (в К (°C)):

Аммиак	239,8 (–33,3)	Азот	77,3 (–195,8)
Углекислый газ	194,6 (–78,5)	Неон	27,1 (–245,9)
Метан	111,7 (–161,4)	Водород	20,3 (–252,7)
Кислород	90,2 (–183)	Гелий	4,2 (–268,9)
Аргон	87,3 (–185,7)		

В качестве хладагентов при проведении испытаний до 203 К (–70 °C), т. е. до температур климатического холода, применяют твердую углекислоту (сухой лед) в смеси с денатуратом или этиловым спиртом. При испытаниях до 77 К (–196 °C) в качестве

хладагента обычно используют жидкий азот в чистом виде или его пары. Эти системы охлаждения сравнительно дешевы и удобны.

В качестве хладагентов при температурах ниже 77 К обычно используют жидкие водород и гелий.

Применение жидкого водорода, имеющего температуру кипения 20 К, сопряжено с большими трудностями. Взрыво- и пожароопасная концентрация водорода в воздухе колеблется в широких пределах – от 4,6 до 76 %. Взрыв воздушно-водородной смеси в открытом пространстве наиболее вероятен при содержании 30–40 % водорода. В случае попадания воздуха в систему с жидким водородом происходит его конденсация с образованием твердых осадков, способствующих детонации и взрыву.

Жидкий гелий вполне безопасен для испытаний при низких температурах, но он значительно дороже водорода. Это обуславливает необходимость сложной организации сбора, очистки и вторичного использования испаряющегося газообразного гелия. Из-за сложности теплозащиты при работе с жидким гелием для испытаний обычно применяют небольшие образцы, малогабаритные криостаты. Учитывая, что применение тензометров, передающих деформацию образца, осложняет теплоизоляцию криостата, запись деформации обычно ведут не с рабочей части образца, а со штанг, находящихся вне криостата.

Для измерения температур до 153 К (–120 °С) применяют жидкостно-стеклянные термометры. В качестве термометрических жидкостей используют ртуть, спирт, пентан. При температурах ниже 153 К для измерений применяют термометры сопровитвления и термопары.

Статические испытания на растяжение

Необходимые температурные условия в образце при испытаниях создаются с помощью криостатов. По конструктивному признаку криостаты для испытаний на растяжение могут быть разделены на две группы (рис. 3.30). К первой группе относятся криостаты с двухсторонним вводом силовых элементов, ко второй – криостаты реверсивного типа, т. е. с реверсивным вводом тяг.

Криостаты с двухсторонним вводом тяг имеют более простое устройство. Они представляют собой двухстенные ванны из латуни или аустенитной стали с войлочной или пенопластовой изоляцией. Их недостаток состоит в том, что выходящие из криостата две силовые тяги являются источником повышенных теплопритоков, приводящих к увеличенному расходу охлаждающей жидкости. Криостаты этого типа обычно применяют при испытаниях до 77 К.

Криостат реверсивного типа позволяет уменьшить теплопритоки. Нагрузка на образец создается с помощью опорной трубы, к

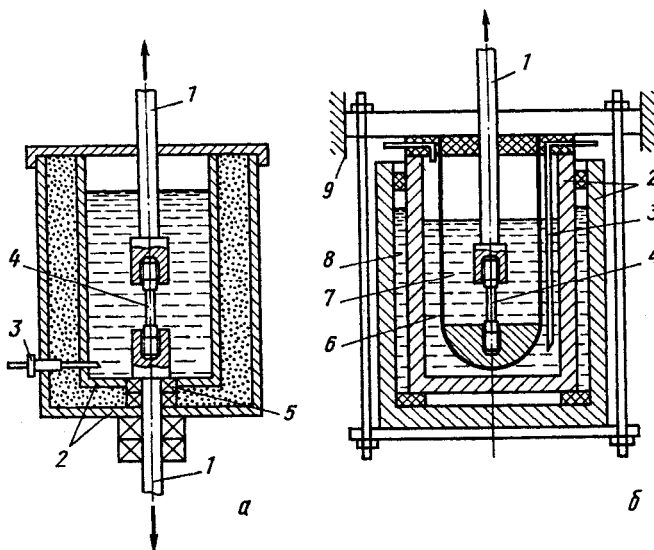


Рис. 3.30. Схема криостатов для испытаний на растяжение:

a – с двусторонним вводом тяг; *б* – реверсивного типа с односторонним вводом тяг; 1 – нагружающие тяги; 2 – двухстенный корпус камеры с теплоизоляцией; 3 – ввод жидкого хладагента; 4 – испытуемый образец; 5 – тефлоновое уплотнение; 6 – опорная труба; 7 – жидкий водород или гелий; 8 – экран жидкого азота; 9 – внешний корпус камеры

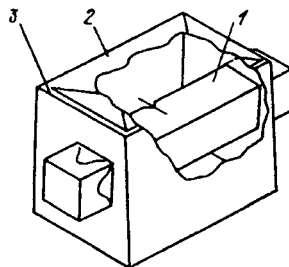
которой крепится нижний захват образца, и расположенного внутри трубы подвижного штока, связанного с верхним захватом образца. Испытания в среде жидкого гелия требуют принятия дополнительных мер по теплоизоляции рабочей камеры и ее тщательной герметизации. Для усиления теплоизоляции применяют вакуумные рубашки и экраны, охлаждаемые жидким азотом. Хромированные поверхности экранов, обращенные к рабочей камере криостатов, отполированы до зеркального блеска. Применяют криостаты с перезарядными устройствами, позволяющие при одной заливке хладагента испытывать несколько образцов.

Динамические испытания

Для проведения испытаний ударной вязкости при низких температурах также применяют копры двух типов. К первому, наиболее распространенному типу относят копры, у которых система нагружения вынесена за пределы холодильной камеры. Второй тип копра представляет собой специальную установку с размещением

Рис. 3.31. Образец в бумажном контейнере:

1 – испытуемый образец; 2 – бумажный контейнер; 3 – прорезь для заливки жидкого водорода



системы нагружения внутри холодильной камеры. Испытания при температуре до 20 К проводят на обычных копрах, а для испытаний при 4 К применяют специальные. При использовании обычных стандартных копров необходимо обеспечить минимальную продолжительность от момента извлечения образца из термокамеры до проведения опыта, а также поддержание постоянства температуры образца в течение этого времени. Для сохранения температуры образца его обматывают ватой, тонкой бумагой или поролоном. Для испытаний при температуре кипения жидкого водорода образец должен быть помещен в бумажный контейнер, в верхней части которого предусмотрена прорезь для заполнения его жидким хладагентом (рис. 3.31). Для испытаний на ударный изгиб при температурах до 4 К целесообразно использование специального пневматического копра. Проведение испытаний на ударный изгиб в криостате гарантирует постоянство необходимой температуры испытания. Схема копра для испытаний в среде жидкого гелия приведена на рис. 3.32.

Кроме копра, установка содержит пульт управления с регистрирующей аппаратурой, включающей осциллограф для записи диаграммы деформации. Пневматический копер работает следующим образом. Молот поднимается в исходное положение, в котором он удерживается с помощью стопорного шарикового замка. При установке молота в исходное положение тяги поднимают наковальню с образцом. Благодаря этому наковальня перестает соприкасаться с динамометром, установленным на основании копра, что снижает внешние теплопритоки. После получения

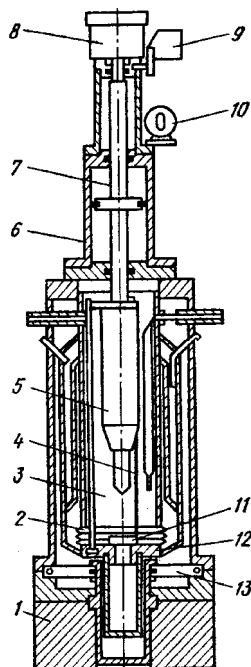


Рис. 3.32. Схема пневматического копра для испытаний на ударный изгиб при гелиевых температурах:

1 – основание копра; 2 – сильфон; 3 – объем заливки жидкого хладагента; 4 – тяги; 5 – молот; 6 – пневмоцилиндр; 7 – шток; 8 – шариковый замок; 9 – шторка; 10 – фотодатчик; 11 – образец; 12 – наковальня; 13 – динамометр

вакуума в двух полостях криостата в рубашку заливают жидкий азот и заполняют рабочий объем криостата жидким гелием.

При достижении образцом необходимой температуры выключают стопорный замок. Рабочий ход молота происходит под действием силы тяжести и подачи воздуха в пневмоцилиндр. В начале движения молота вследствие ослабления тяг наковальня опускается и плотно ложится на динамометр. При ударе ножа молота по образцу датчик деформации и тензодатчики динамометра передают электрические сигналы на осциллограф. После разрушения образцы попадают в приемный бункер. В конце хода молот тормозится гидроамортизатором и автоматически быстро возвращается в исходное положение. Кассетное устройство позволяет при одной заливке хладагента испытывать 12 стандартных образцов. Расход жидкого гелия при испытании 12 стандартных образцов из стали 12Х18Н10Т после предварительного охлаждения криостата жидким азотом составляет 0,8 л на образец.

На практике появляется необходимость в проведении испытаний при 160–100 К. В таком случае можно воспользоваться охлаждением образца в жидком азоте с последующим отогревом его на опорах копра. Для этого необходимо построение временной зависимости температуры центральной зоны образца в месте надреза, измеренной многократно с помощью зачеканенной термопары.

Для выяснения поведения материалов в условиях ударного изгиба проводят испытания с записью диаграммы нагрузка – прогиб. Такое испытание имеет некоторые преимущества перед стандартным испытанием на ударный изгиб, позволяя проводить измерения разрушающей нагрузки и прогиба, а также измерение работы до максимума нагрузки и после (работа долома).

Разработана следующая система регистрации нагрузок и деформаций при ударном изгибе. Усилие определяется с помощью динамометра, на который наклеены тензорезисторы, соединенные по мостовой схеме. При нагружении динамометра сигнал разбаланса моста, пропорциональный приложенному усилию, поступает через усилитель на вертикальный вход электронного осциллографа. Прогиб образца определяется с помощью фотодатчика, состоящего из фотоэлемента и осветителя с равномерным световым потоком, который освещает фотоэлемент через фигурную прорезь в его корпусе. Движущийся молот шторкой, которая неподвижно закреплена на нем, перекрывает световой поток, что меняет сопротивление элемента. Выходной сигнал осуществляет развертку сигнала нагрузки по горизонтали. Диаграммы деформаций при испытании каждого образца фотографируются с экрана осциллографа на чувствительную фотопленку. Работа разрушения определяется планиметрированием площади под кривыми деформации

образцов. Диаграммы нагрузка – прогиб, полученные фотографированием с экрана осциллографа, позволяют определять работу зарождения и развития трещины.

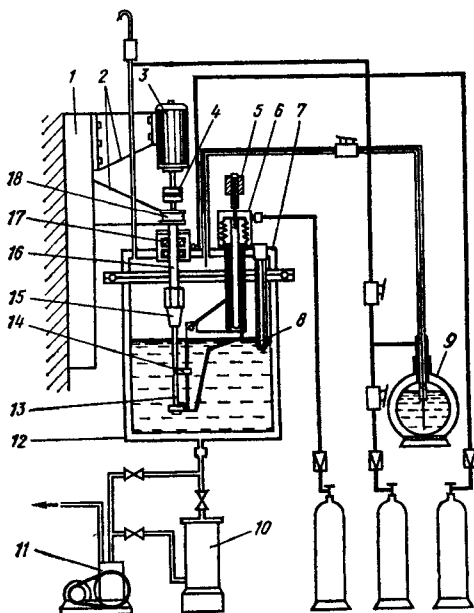
Усталостные испытания

На рис. 3.33 приведена конструкция установки для усталостных испытаний образцов при температуре до 20 К. Нагружение производится по схеме поперечного изгиба консольно укрепленных вращающихся образцов круглого сечения. Нагружение осуществляется с помощью пневматического устройства, внутри которого находится герметичный сильфонный нагружающий узел. Усилие на образец передается от штока через рычаг и подшипник, установленный на хвостовой части образца. Заданное давление нагружения поддерживается автоматически редуцирующими устройствами. Также автоматически осуществляется регистрация и запись деформации образца. Температура образца измеряется термопарами. Количество циклов нагружения регистрируется механическим счетчиком, соединенным приводом с электродвигателем. При разрушении образца электродвигатель отключается.

При испытании строят кривую усталости – график, характеризующий зависимость между максимальными напряжениями цикла и долговечностью серии образцов, испытанных в заданных температурных условиях.

Рис. 3.33. Схема установки для усталостных испытаний консольно-укрепленных круглых образцов в среде жидкого водорода:

1 – станина; 2 – стойка; 3 – электродвигатель; 4 – муфта; 5 – датчик перемещения; 6 – пневмоцилиндр; 7 – крышка криостата; 8 – датчик уровня; 9 – сосуд с криогенной жидкостью; 10, 11 – вакуумные насосы; 12 – криостат; 13 – образец; 14 – термопара; 15 – цанговый зажим; 16 – несущий вал; 17 – уплотнительное устройство; 18 – упорный подшипник



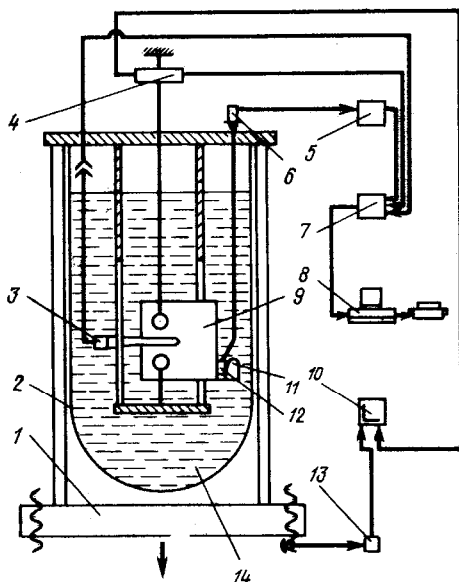


Рис. 3.34. Схема определения K_{Ic} при криогенных температурах:

1 – подвижная траверса; 2 – криостат; 3 – датчик раскрытия; 4 – динамометр; 5 – прибор для измерения акустической эмиссии; 6–8 – измерительный комплекс; 9 – образец; 10 – самописец; 11 – прижим; 12 – звуковод; 13 – измеритель угла поворота; 14 – криогенная жидкость

Определение вязкости разрушения методом акустической эмиссии

Вязкость разрушения, характеризующая критическое поле напряжений в вершине трещиноподобного дефекта, является важным показателем механических свойств материала. Для оцен-

ки ресурса конструкций криогенного назначения важно знать изменение вязкости разрушения материала при охлаждении до температур эксплуатации.

Основной проблемой при определении вязкости разрушения в криогенных условиях является фиксация старта трещины. Высокие пластические свойства материалов обуславливают значительное развитие пластической деформации, а криогенные температуры затрудняют проведение испытаний. Для этой цели предлагается использовать метод акустической эмиссии, основанный на том, что рост трещины сопровождается ультразвуковыми колебаниями частотой около 1 МГц. Акустический сигнал от развивающейся

трещины примерно на порядок превышает сигналы от пластической деформации.

Схема регистрации параметров разрушения приведена на рис. 3.34. Звуковод закреплен на компактном образце с помощью специального

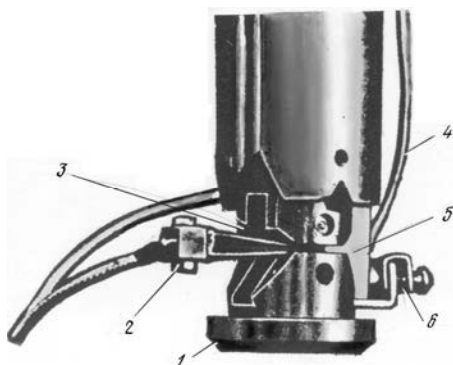


Рис. 3.35. Компактный образец в захватах:

1 – нижний захват; 2 – датчик раскрытия; 3 – верхний захват; 4 – звуковод; 5 – образец; 6 – прижим

компаунда и прижима, обеспечивающих надежный акустический контакт (рис. 3.35). Через крышку криостата звуковод выведен в зону с комнатной температурой.

Одновременно с определением суммы импульсов акустической эмиссией производится измерение раскрытия трещины и нагрузки на образец. Полученные кривые позволяют определить критическую нагрузку в момент старта трещины и критический коэффициент интенсивности напряжений.

3.6. СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

Испытание падающим грузом и взрывом. В практике многих стран широкое применение получили испытания падающим грузом. Испытание проводится на специальных образцах DWTT двух типов. Первый тип образца (проба Баттеля) изготавливается по натурной толщине изделия и имеет острый надрез, иногда прессованный. Серию образцов испытывают при различных температурах. Оценка ведется по критической температуре получения заданной доли вязкой составляющей в изломе.

Второй тип образцов (рис. 3.36) предложен Пеллини и Пьюзакком. Образцы имеют толщину от 12,7 до 25,4 мм, длину примерно 360 мм, ширину 89 мм. В центре образца делают хрупкую наплавку, по которой затем наносят надрез, чтобы обеспечить инициирование хрупкой трещины в начальный момент нагружения. Испытание проводят путем ударного нагружения падающим грузом серии образцов данного материала при различных температурах. Энергия падающего груза составляет от 320 до 1740 Дж в зависимости от предела текучести материала и размера образца. Под образцом устанавливают специальный упор, ограничивающий его прогиб. После нагружения серии образцов определяют максимальную температуру, при которой трещина проходит через все сечение образца, – температуру нулевой пластичности (NDT – nil-ductility transition). В ряде стран эта температура принята в качестве эталонной.

Для оценки хрупкой прочности при больших скоростях деформации используют пластины размером 356 × 356 мм натурной толщины, имеющие наплавленный с одной стороны хрупкий валик с

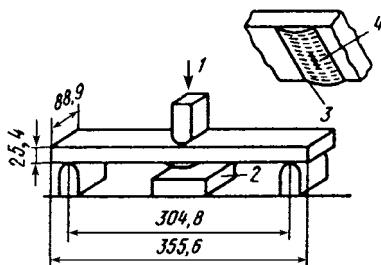


Рис. 3.36. Схема испытания падающим грузом:

1 – падающий груз; 2 – опорная (ограничивающая) плита; 3 – участок сварного шва на нижней стороне образца; 4 – надрез

надрезом. Пластину устанавливают на круглую матрицу и на небольшом расстоянии над пластиной осуществляют взрыв. Под действием давления расширяющегося газа пластина деформируется. При вязком поведении материала происходит характерное выпучивание. При температуре нулевой пластичности и ниже пластина разрушается без выпучивания. Температурные критерии, найденные по испытаниям падающим грузом и взрывом, находят широкое применение при построении полуэмпирических диаграмм разрушения Пеллини – Пьюзака, которые показывают зависимость приложенных разрушающих напряжений от температуры для конкретных деталей (сосуды, трубопроводы и т. д.) с различными размерами дефектов.

Испытания на остановку трещины. Такие испытания проводят на широких сварных плитах, широких пластинах с боковыми надрезами и др. Испытания проводят в условиях растягивающих напряжений с локальным или равномерным градиентом температур. Могут проводиться и изотермические испытания. Различные методы (Робертсона, ESSO, на двойное растяжение) отличаются друг от друга видом образцов и концентратором напряжений, а также оценочными критериями: температурой остановки трещины; температурой, при которой трещина не проходит целиком сквозь сечение при напряжении 120 МПа, и т. д.

На рис. 3.37 показан образец для испытаний по Робертсону. Образец имеет в рабочей части выступ, в котором просверлено отверстие и сделан небольшой открытый надрез. Сторона образца с выступом, по которому осуществляется удар, обычно охлаждается жидким азотом, а противоположная сторона подогревается газовой горелкой. Это создает градиент температуры по ширине образца. Образец нагружают растягивающей нагрузкой, проводят удар и отмечают границу остановившейся трещины и соответствующую температуру. В случае изотермического испытания оценка представляется в виде "трещина идет – трещина не идет" для различных температур и уровней напряжений.

Испытание на остановку хрупкой трещины является одним из наиболее "жестких" испытаний. Для одного и того же материала температура остановки

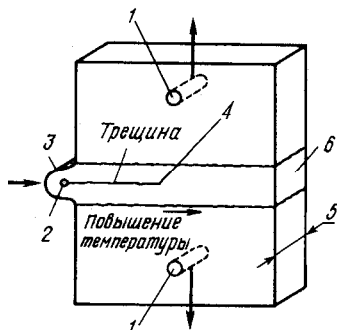


Рис. 3.37. Схема испытания на остановку трещины по Робертсону:

1 – нагружающие штифты; 2 – тонкий надрез; 3 – место нанесения удара; 4 – точка остановки трещины; 5 – толщина пластины; 6 – сваренная секция высотой 76 мм

трещины, как правило, оказывается выше температуры нулевой пластичности. Испытание по Робертсону дает более резкий вязкохрупкий переход, чем испытание падающим грузом. При проведении испытаний на остановку трещины обязательным условием является равенство толщины образца с трещиной толщине листа исходного материала.

Специальные методы испытаний представляют значительный интерес, но для их проведения надо иметь мощные испытательные установки. Поэтому наиболее интересные испытания плит натурной толщины очень дороги. Попытки нахождения корреляции результатов этих испытаний и стандартных испытаний на ударную вязкость не привели к достаточно стабильным результатам.

Наиболее показательными являются натурные испытания изделий в реальных условиях эксплуатации. Однако проведение натурных испытаний, особенно при низких температурах, связано со значительными техническими трудностями. О работоспособности техники, эксплуатируемой при низких температурах, обычно приходится судить по статистическим данным, накопленным в результате наблюдений за работоспособностью изделий.

3.7. НЕРАЗРУШАЮЩИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ

Контроль качества заготовок и готовых изделий является неотъемлемой частью металлургического и машиностроительного производства.

В настоящее время в производстве широко применяются неразрушающие методы контроля, позволяющие проверить качество машиностроительной продукции без нарушения ее основных потребительских свойств и при сохранении ее пригодности к использованию по назначению.

Существующие средства неразрушающего контроля подразделяются по назначению на следующие группы:

- 1) выявляющие дефекты в виде нарушения сплошности материала изделия;
- 2) оценивающие структуру материала изделий;
- 3) контролирующие геометрические параметры изделий;
- 4) оценивающие физико-механические свойства материала изделий.

По принципу работы контрольных средств все методы неразрушающего контроля делятся на следующие разновидности: оптические, магнитные, акустические, радиационные, радиоволновые, а также капиллярная дефектоскопия, метод вихревых токов, контроль течеисканием.

В дефектоскопии для контроля металлов и изделий наиболее широко применяются: *визуально-оптические, капиллярные, магнитные, токовыххревые, ультразвуковые и радиационные методы*, позволяющие осуществлять сплошной контроль.

В машиностроительном производстве применяются следующие виды контроля: операционный, сплошной, выборочный, входной и приемочный.

Операционный контроль – контроль полуфабрикатов и изделий в процессе выполнения или после завершения определенной технологической операции, например термообработки, сварки, механической обработки и т. п.

Сплошной контроль – контроль каждой единицы продукции, осуществляемый в одинаковом объеме и с использованием единых методов.

Выборочный контроль – контроль выборок или отдельных проб из партии или потока изделий.

Входным контролем называется контроль материалов, комплектующих изделий и готовой продукции, поступающих на предприятие-потребитель от изготовителей (других предприятий, собственных цехов и участков).

Приемочный контроль – контроль готовой продукции, на основе которого принимается заключение о ее пригодности к использованию или поставке.

Капиллярная дефектоскопия

Капиллярная дефектоскопия включает методы неразрушающего контроля, основанные на использовании капиллярных свойств жидкости и предназначенные для обнаружения поверхностных дефектов в виде несплошности материала, не видимых невооруженным глазом.

Поверхностные дефекты выявляются путем образования индикаторных рисунков с высоким оптическим (цветовым и яркостным) контрастом и с шириной линии, превышающей ширину раскрытия дефектов.

В процессе контроля на изделие наносится проникающая жидкость, которая под действием капиллярных сил проникает в полости поверхностных дефектов. Излишняя жидкость удаляется с поверхности изделия. Сами дефекты обнаруживаются либо путем выявления жидкости, проникшей в полости дефектов, либо с помощью скоплений частиц порошка, взвешенного в жидкости и отфильтрованного на поверхности изделия в местах залегания дефектов. В первом случае проникшую в полости дефектов жидкость обнаруживают после нанесения на поверхность изделия

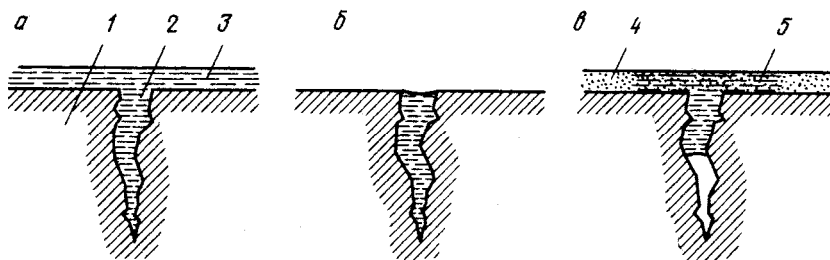


Рис. 3.38. Схема контроля деталей капиллярным методом с применением проявителя:

а – полость трещины заполнена проникающей жидкостью; *б* – жидкость удалена с поверхности детали; *в* – нанесен проявитель, трещина выявлена; 1 – деталь; 2 – полость трещины; 3 – проникающая жидкость; 4 – проявитель; 5 – индикаторный рисунок трещины

проявителя. Он поглощает жидкость, образуя индикаторный рисунок, а также создает фон, улучшающий видимость рисунка (рис. 3.38). Во втором случае скопление порошка обнаруживается без применения проявляющего порошка.

Индикаторные рисунки, обнаруживающиеся при нанесении проявителя, либо приобретают окраску, определяемую избирательным поглощением (отражением) падающих на них световых лучей, либо приобретают способность люминесцировать в ультрафиолетовых лучах, что обеспечивает получение сильного цветового контраста. В результате этого оказывается возможным достаточно легко и надежно обнаруживать эти рисунки, а вместе с ними и сами дефекты.

Основные методы капиллярной дефектоскопии классифицируются по характеристикам индикаторного рисунка, а также по оптическим свойствам, определяющим его видимость (табл. 3.3).

Одной из разновидностей яркостного метода является керосиновая или керосино-маслянная проба, которая широко используется для контроля герметичности изделий, а также для поиска течей в емкостях и трубопроводах гидравлических и топливных систем.

В качестве проникающей жидкости этой пробы используется керосин, жидкое масло или их смесь, а в качестве проявителя – мел, который применяется либо в виде сухого порошка, либо водной суспензии (с добавками поверхностно-активных веществ), либо суспензии на основе органических растворителей. Проникающая жидкость, просачиваясь в слой мела, вызывает его потемнение, которое можно увидеть визуальным способом при дневном свете.

Т а б л и ц а 3.3

**Классификация основных методов капиллярной дефектоскопии
по характеру индикаторного рисунка**

Метод капиллярной дефектоскопии	Характеристика и оптические свойства индикаторного рисунка
Яркий (ахроматический)	Ахроматический, черный или серый, имеет только яркий контраст с фоном и виден при дневном свете
Цветной (хроматический)	Имеет цветовой и яркий контраст с фоном и виден при дневном свете
Люминесцентный	Имеет цветовой и яркий контраст в ультрафиолетовых лучах
Люминесцентно-цветной	Имеет цветовой и яркий контраст при дневном свете и в ультрафиолетовых лучах
Фильтрующихся частиц	Имеет цветовой и яркий контраст при дневном свете и в ультрафиолетовых лучах. В месте дефекта накапливается отложение окрашенных или люминесцирующих частиц

Керосиновая проба имеет малую чувствительность и редко используется для обнаружения поверхностных дефектов.

При использовании яркого метода в качестве проникающих жидкостей применяют растворы галловой (дубильной) кислоты. Эти жидкости образуют индикаторный рисунок черного цвета, который хорошо виден на светлом фоне полированного металла.

При использовании метода цветной дефектоскопии применяются проникающие жидкости или реактивы, которые после нанесения проявителя образуют индикаторный рисунок красного цвета, хорошо различимый на белом фоне проявителя.

Метод люминесцентной дефектоскопии основан на свойстве проникающей жидкости люминесцировать под воздействием ультрафиолетовых лучей. В этом случае индикаторный рисунок изучается на темном фоне, а наилучший яркий и цветовой контраст обеспечивается при белом (бело-желтом), красном или оранжевом цветах люминесценции. Используются также проникающие жидкости, цвет люминесценции которых соответствует дневной или сумеречной максимальной чувствительности зрения, – зеленовато-желтый или голубовато-зеленый цвет в ультрафиолетовых лучах.

Метод люминесцентно-цветной дефектоскопии основан на том, что образующиеся индикаторные рисунки не только люминесцируют в ультрафиолетовых лучах, но также имеют окраску, связанную с избирательным поглощением части световых лучей. В этом случае индикаторные рисунки обнаруживаются и в ультрафиолетовых лучах, и при дневном свете. При использовании отечественных проникающих жидкостей индикаторные рисунки имеют оранжево-красный цвет и в ультрафиолетовых, и в световых лучах.

Метод фильтрующих частиц основан на использовании проникающих жидкостей, содержащих окрашенные или люминесцирующие взвешенные частицы размером от нескольких микрометров (микрон) до сотых долей миллиметра. Этот метод применяется для обнаружения трещин и других дефектов в поверхностном слое пористых материалов. При нанесении на контролируемую поверхность проникающей жидкости она поглощается пористым материалом, причем в зоне расположения дефекта жидкость поглощается быстрее и в большем объеме. Взвешенные частицы, размер которых превышает отверстия дефекта, фильтруются и откладываются на поверхности над дефектом. Эти частицы легко обнаруживаются при визуальном осмотре детали.

В зависимости от типа применяемых проявляющих материалов описанные выше методы подразделяются на варианты (табл. 3.4).

Большое разнообразие методов и вариантов капиллярной дефектоскопии определяется соответствующими потребностями производства и эксплуатации. Они отличаются друг от друга чувствительностью, техническими возможностями, производительностью и другими показателями.

Т а б л и ц а 3.4

Варианты методов капиллярной дефектоскопии в зависимости от типа проявляющих жидкостей

Материалы	Тип проявляющего материала
Самопроявляющие	Нет
Порошковые	Проявляющий порошок: оксид магния, тальк, силикагель, мел, аморфный кремнезем (аэросил, белая сажа), каолин и др.
Суспензионные	Суспензия проявляющего порошка в воде или органических растворителях
Красочные (лаковые)	Проявляющая краска (лак)
Пленочные	Липкая лента, пленка

Таблица 3.5

Чувствительность методов капиллярной дефектоскопии

Метод	Размеры наименьшего обнаруживаемого дефекта, мм		
	Ширина раскрытия у выхода на поверхность	Глубина	Протяженность
Цветной суспензионный	0,005–0,01	0,04–0,05	2–3
Цветной красочный	0,001–0,002	0,01–0,03	0,1–0,3
Люминесцентный порошковый	0,01–0,03	0,1–0,3	2–3
Люминесцентный суспензионный	0,005–0,01	0,03–0,04	1–2
Люминесцентный красочный	0,001–0,002	0,01–0,03	0,1
Люминесцентный лаковый (Люм Б)	0,002–0,005	0,01–0,03	0,5
Люминесцентно-цветной красочный	0,001	0,01	0,1
Фильтрующих частиц	0,002	0,5	0,5–1,0

В табл. 3.5 представлены сравнительные данные по характеристике чувствительности методов капиллярной дефектоскопии, основанные на размерах наименьшего обнаруживаемого дефекта.

Методы капиллярной дефектоскопии находят широкое применение в промышленности. Эти методы используются при операционном и приемочном контроле полуфабрикатов, деталей и изделий на машиностроительных заводах, а также при периодических проверках в процессе эксплуатации машин и механизмов. Их применяют в лабораторных, цеховых и полевых условиях; при положительной и отрицательной температурах.

Методы капиллярной дефектоскопии позволяют обнаруживать различные открытые поверхностные дефекты производственно-технологического и эксплуатационного характера: трещины (шлифовочные, термические, усталостные), растрескивание, пористость, закаты, волосовины, заковы, различные виды коррозии и т. п. на деталях простой и сложной формы, изготавливаемых из черных и цветных металлов и сплавов, пластмасс и других материалов.

Высокая чувствительность этих методов дает возможность обнаруживать трещины с шириной раскрытия у выхода на поверхности более 0,001 мм, глубиной более 0,01 мм и длиной более 0,1 мм.

Магнитные методы контроля

Магнитные методы контроля основаны на регистрации магнитных полей рассеяния, возникающих над дефектами, и на определении магнитных свойств контролируемых изделий.

По решаемым задачам все магнитные методы контроля можно разделить на три группы:

- 1) магнитная дефектоскопия;
- 2) измерение толщины;
- 3) контроль структуры и механических свойств.

По способам регистрации магнитных полей рассеяния и определения магнитных свойств контролируемых изделий магнитные методы делятся на магнитопорошковый, магнитографический, феррозондовый, преобразователя Холла, индукционный, пondeромоторный.

Для выявления дефектов в виде нарушений сплошности металла (дефектоскопия) в ферромагнитных изделиях применяются все вышеперечисленные магнитные методы.

Феррозондовый метод, метод преобразователя Холла и пondeромоторный способ используются для измерения толщины и контроля структуры и механических свойств.

Магнитопорошковый метод является одним из самых распространенных методов выявления дефектов в виде нарушения сплошности металла. Он основан на выявлении магнитных полей рассеяния над дефектами с помощью ферромагнитных частиц. Магнитный поток в бездефектной части изделия имеет определенное направление. Если же на пути этого потока встречаются дефекты в виде разрыва сплошности металла (трещины, неметаллические включения и т. д.), то в этих местах из-за пониженной магнитной проницаемости магнитный поток изменяет свое направление так, что над дефектом возникает местное магнитное поле (рис. 3.39).

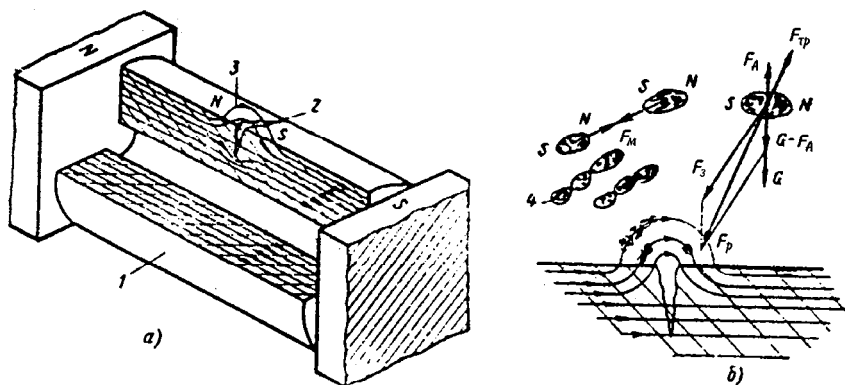


Рис. 3.39. Схема образования магнитного поля над дефектом (а) и схема сил, действующих на частицу (б):

1 – деталь; 2 – трещина; 3 – поле рассеяния; 4 – частицы порошка; G – вес; $F_{тр}$ – сила трения; F_d – сила магнитного поля дефекта; F_A – сила Архимеда; F_p – результирующая сила; F_m – сила магнитного притяжения между частицами

После снятия намагничивающего поля магнитное поле над дефектом остается из-за наличия остаточной индукции.

На характер и величину магнитного поля над дефектом влияют следующие факторы: напряженность намагничивающего поля; магнитные свойства материала изделия; размер и форма контролируемого изделия; размер, форма, место расположения и направление дефекта на изделии.

Для выявления магнитных полей над дефектами на контролируемые участки изделия наносятся ферромагнитный порошок либо его взвесь в воде, керосине или масле. Так как магнитное поле над дефектом неоднородное, то магнитные частицы, попавшие в это поле, будут перемещаться к месту расположения дефекта и накапливаться над дефектом. В результате над дефектом происходит накопление части порошка в виде полосок (валиков, жилок, шнуров). Так как ширина полоски из осевшего порошка значительно больше ширины трещины, волосовины и других дефектов, то магнитопорошковым методом могут быть выявлены мельчайшие трещины и прочие дефекты.

Магнитопорошковый метод позволяет выявлять трещины с шириной раскрытия 0,001 мм, глубиной 0,01 мм и более.

Основные области применения магнитопорошкового метода контроля приведены в табл. 3.6.

Т а б л и ц а 3.6

Основные области применения магнитопорошковой дефектоскопии

Объект контроля	Выявляемые дефекты
Полуфабрикаты – отливки, поковки, прокат	Флокены, волосовины, неметаллические и шлаковые включения, пустоты, расслоения, закаты, надрывы, пористость и др.
Детали на промежуточных стадиях изготовления. Готовые детали	Трещины шлифовочные, ковочные, штамповочные, надрывы, флокены, расслоения. Дефекты сварки: трещины, непровары, пористость, плены и др.
Детали и узлы, бывшие в эксплуатации, контролируемые при техническом обслуживании и ремонте	Трещины от однократного приложения нагрузок, превышающие расчетные. Усталостные, термические трещины и др.
Детали в работающих изделиях – контроль в условиях эксплуатации без демонтажа	Трещины: усталости, от однократного приложения нагрузок, превышающих расчетные. Дефекты технологического и металлургического происхождения, перечисленные ранее и не обнаруженные в производстве (два верхних абзаца)

Контроль методами вихревых токов

Контроль методами вихревых токов основан на зависимости амплитуды, фазы, траекторий, переходных характеристик и спектра частот токов, возбуждаемых в изделии, от размеров, формы, расстояния до датчика, частоты и скорости перемещения, частоты вибрации этого изделия, а также физико-механических свойств и сплошности материала изделия.

В общем случае с помощью методов вихревых токов могут осуществляться следующие основные виды контроля: выявление и оценка размеров и вида дефектов сплошности, контроль и измерение физико-механических свойств материалов, измерение размеров деталей и покрытий, измерение параметров вибрации и перемещений деталей.

По виду зависимости сигнала датчика от времени различают следующие четыре метода контроля вихревыми токами: основной гармоник, высших гармоник, переходных характеристик (импульсный) и многопараметровый (рис. 3.40).

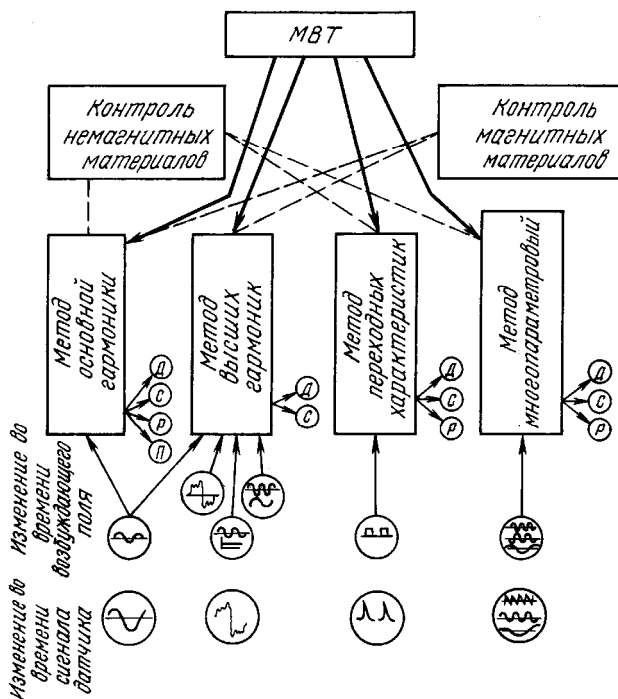


Рис. 3.40. Классификация методов вихревых токов

Все методы контроля вихревыми токами основаны на применении специальных датчиков, являющихся возбудителем вихревых токов. Самым распространенным датчиком является катушка индуктивности с переменным током или комбинация нескольких катушек.

В целом представление об области применения контроля с использованием методов вихревых токов можно получить из блок-схемы, представленной на рис. 3.41.

По электрическим свойствам сигнала различают параметрические и трансформаторные датчики. В первых сигналом служит приращение комплексного сопротивления, во втором – приращение комплексного напряжения (ЭДС), возникающее в одной или нескольких измерительных обмотках.

По способу расположения изделия относительно обмоток датчики делятся на накладные, щелевые и проходные. Последние бывают наружные и внутренние. Один и тот же датчик может использоваться в разных вариантах. Кроме того, датчики делятся на датчики отраженного поля и датчики проходящего поля, или экранные.

Наружные проходные датчики применяются для контроля прутков, проволоки, профилей, роликов, обойм подшипников и т. п. Внутренними проходными датчиками проверяются трубы, отверстия. Накладными датчиками отраженного поля контролируются изделия любой формы и размеров. Экранными датчиками проверяются трубы (проходными) и листы, ленты (накладными).

Конструкция и размеры датчика зависят от форм и размеров изделия и целей контроля.

При контроле изделия с помощью того или иного датчика вихревые токи возникают непосредственно под датчиком, в небольшом объеме изделия. Их амплитуда и фаза различны в каждой точке на поверхности изделия и в глубине его.

Анализ пространственной картины вихревых токов, возникающих под датчиком в небольшом объеме изделия, позволяет проводить все ранее перечисленные разновидности контроля изделия. Так, методы вихревых токов позволяют обнаруживать поверхностные и подповерхностные трещины (усталостные, термические и др.), плены, неметаллические включения, пористость, волосовины, очаги коррозионного разрушения и другие дефекты. При этом минимальные размеры выявляемых трещин следующие: длина 0,5–1 мм, глубина 0,1–0,2 мм, ширина раскрытия у выхода на поверхность 0,5 мкм. Причем методы вихревых токов позволяют контролировать изделия с указанной выше чувствительностью даже при наличии на этих изделиях неметаллических покрытий толщиной менее 0,1 мм.

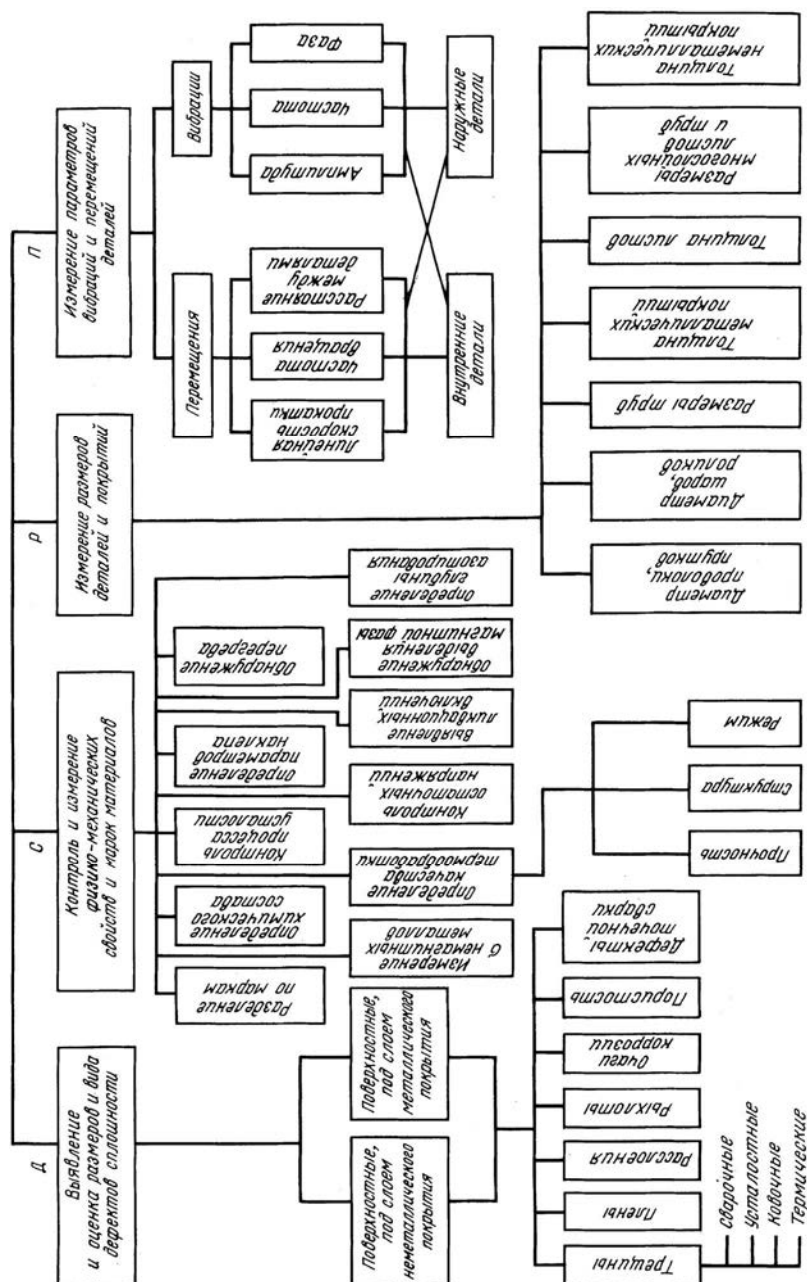


Рис. 3.41. Области применения МВТ

По сравнению с другими методами выявления поверхностных дефектов (например, капиллярным) методы вихревых токов обладают рядом преимуществ, к числу которых можно отнести возможность контроля деталей с защитными покрытиями в условиях эксплуатации изделий; контроля проката в технологическом потоке изготовления деталей; контроля массовых однотипных деталей (шаров, роликов и т. п.) в процессе их изготовления.

Акустические методы контроля

Акустические методы контроля основаны на возбуждении и распространении акустических (упругих) волн в упругих телах. При распространении упругих волн частицы среды не переносятся, а лишь совершают колебания относительно точек равновесия. Если с помощью источника волн в твердом теле возбудить колебание с частотой f , то оно будет распространяться в нем от частицы к частице со скоростью C . Расстояние между частицами, колеблющимися в одинаковой фазе, называется длиной волны λ . Длина волны λ , частота f и скорость распространения C связаны зависимостью $\lambda = C/f$.

В зависимости от частоты упругие колебания делятся на группы: *инфразвуковые* – с частотой до 20 Гц, *звуковые* – с частотой от 20 до $2 \cdot 10^4$ Гц, *ультразвуковые* – с частотой от $2 \cdot 10^4$ до 10^9 Гц и *гиперзвуковые* – с частотой более 10^9 Гц. При акустических методах контроля используются только звуковой и ультразвуковой диапазоны.

Для возбуждения упругих колебаний в различных материалах используются специальные преобразователи: пьезоэлектрические, магнитострикционные, электромагнитно-акустические и др. Наибольшее применение получили пьезоэлектрические преобразователи, представляющие собой пластину, изготовленную из монокристалла кварца или пьезоэлектрических материалов – титаната бария, цирконат-титаната свинца и др. На поверхности таких пластин наносятся тонкие слои серебра, служащие электродами. После поляризации таких пластин в постоянном электрическом поле они приобретают пьезоэлектрические свойства. При приложении к электродам переменного электрического напряжения пьезопластина совершает вынужденные механические колебания (растягивается и сжимается) с частотой электрического напряжения (обратный пьезоэффект). При воздействии на пьезопластину упругих механических колебаний на ее электродах возникает переменное электрическое напряжение с частотой воздействующих на нее механических колебаний (прямой пьезоэффект).

Если пьезопластину (пьезоэлемент) расположить на поверхности контролируемой детали, то в материале ее будут возбуждаться

и распространяться упругие волны. Для ввода упругих колебаний в контролируемую деталь и приема отраженных импульсов от дефектов, а также предохранения пьезопластины от механических повреждений и износа пьезопластину помещают в специальное устройство – искательную головку (искатель).

При распространении упругих волн могут иметь место интерференционные и дифракционные явления.

Интерференция – результат сложения двух или нескольких когерентных колебаний в какой-то одной точке среды. Так, в результате наложения двух встречных волн с одинаковой частотой и амплитудой, например падающей и бегущей ей навстречу отраженной волны, возникает стоячая волна. В отличие от бегущих волн в стоячей волне отсутствует перенос энергии.

Дифракция – огибание упругими волнами малых препятствий. Она играет важную роль при обнаружении дефектов материала акустическими методами.

Интерференция и дифракция взаимно связаны и существуют одновременно. Они значительно усложняют измерения с помощью упругих волн, особенно в режиме непрерывного излучения. Поэтому в акустических методах более предпочтительным является импульсный режим, при котором падающая и отраженная волны не встречаются и не интерферируют.

По способу выявления дефектов акустические методы подразделяются на теневой, резонансный, эхо-импульсный, эмиссионный, велосимметрический, импедансный, свободных колебаний. На практике чаще всего используется эхо-импульсный метод, основанный на регистрации импульсов упругих колебаний, отраженных от дефектов.

Схемы основных методов ультразвукового контроля приведены на рис. 3.42.

Теневой метод (метод сквозного прозвучивания) основан на послышке в контролируемое изделие упругих колебаний и регистрации изменения их интенсивности после однократного прохождения через металл. При отсутствии нарушений сплошности материала приемная головка регистрирует прохождение упругих волн через изделие. Интенсивность прошедших волн меньше интенсивности волн, введенных в металл, так как при распространении их в толще контролируемого изделия наблюдаются потери энергии УЗК за счет отражения, затухания и геометрического расхождения пучка. При постоянной толщине изделия, однородном материале и параллельных плоских верхней и нижней поверхностях уровень интенсивности упругих волн почти постоянен.

Если на пути упругих волн имеется дефект, то в зависимости от площади сечения пучка лучей, площади отражающей поверхности

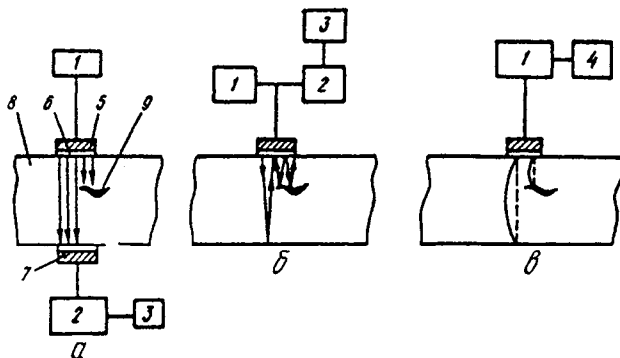


Рис. 3.42. Схемы ультразвукового контроля:

a – эхо-метод; *б* – теневой метод; *в* – резонансный метод;

1 – блок генератора; 2 – блок усилителя; 3 – блок индикатора; 4 – блок регистрации резонансов; 5 – демпфер; 6 – излучатель; 7 – демпфер приемной головки; 8 – контролируемый объект; 9 – дефект

дефекта и его местоположения по толщине изделия показания индикатора меняются, так как за дефектом образуется акустическая тень.

Теневой метод применяется главным образом для контроля качества листового проката, подшипников скольжения, многослойных дисков, оболочек кабелей, резиновых многослойных изделий, пластмассовых деталей, клеевых соединений и др.

Резонансный метод основан на возбуждении в изделиях постоянной толщины (листах, трубах, резервуарах и др.) незатухающих ультразвуковых колебаний и определении частот, при которых имеют место резонансы этих колебаний. Частота, при которой возникают стоячие волны, т. е. наступает резонанс, зависит от толщины детали и скорости распространения в ней акустических волн. По фиксированию момента установления резонанса определяют толщину контролируемой детали. На основной резонансной частоте толщину определяют по формуле $b = 0,5 C/f_{\text{рез}}$.

При наличии в металле дефектов, параллельных стенке детали (например, расслоений), на этом участке детали происходит смещение резонансных частот. Если дефект ориентирован не параллельно поверхностям изделия, то он вызывает ослабление или даже исчезновение резонансных явлений.

Ультразвуковой резонансный метод используется для обнаружения дефектов в виде коррозии или несплошностей материала и измерения толщины листов, стенок труб, резервуаров и т. д.

Эхо-импульсный метод основан на прозвучивании изделий зондирующими импульсами упругих волн. Их посылают в кон-

тролируемое изделие один за другим через определенные промежутки времени – паузы или интервалы. Нормальный зондирующий импульс ультразвуковых колебаний, пройдя сквозь толщину материала, отражается от противоположной (донной) поверхности изделия и, возвращаясь, частично попадает на пьезоэлемент искательной головки. На экране электронно-лучевой трубки (ЭЛТ) возникает донный импульс. При наличии дефекта нормальный импульс ультразвукового колебания отразится от него раньше, чем от донной поверхности детали. Между начальным и донным импульсами возникает промежуточный импульс. Если дефект полностью перекрывает путь ультразвуковому пучку, то на экране ЭЛТ будут наблюдаться только начальный импульс и импульс от дефекта.

При зондировании детали без дефектов сдвиговыми упругими волнами последние, многократно отражаясь от противоположных поверхностей, уходят за пределы искательной головки. В этом случае на экране ЭЛТ наблюдается осциллограмма, состоящая из начального импульса и линии развертки (горизонтальная линия). Дефект прерывает ход лучей и отражает часть энергии – на экране ЭЛТ возникает второй импульс (от дефекта). Так как время прохождения зондирующего луча прямо пропорционально пройденному пути, а скорость ультразвуковых колебаний для данного материала есть величина постоянная, то горизонтальная линия на экране ЭЛТ представляет собой глубину залегания дефекта в некотором масштабе. Следовательно, на экране ЭЛТ строится график, по горизонтальной оси которого откладывается время, пропорциональное глубине залегания дефекта, а по вертикальной оси – интенсивность отраженного от дефекта импульса, зависящая от его размеров и ориентировки относительно зондирующего импульса. Измеряя с помощью электронного глубиномера время от момента выхода импульса до момента появления эхо-сигнала на экране ЭЛТ, можно определить расстояние от головки до дефекта $l = Ct/2$, где l – расстояние от головки до дефекта; C – скорость УЗК в материале изделия; t – время распространения УЗК до дефекта и обратно.

Эхо-импульсный метод широко применяют для контроля различных изделий, в том числе крупногабаритных и сложной формы. При этом контроль проводят при одностороннем доступе к изделию, в контактном или иммерсионном вариантах. Этот метод позволяет обнаруживать дефекты, расположенные на поверхности и в глубине металла, а также определять координаты залегания дефектов.

Велосимметрический метод основан на влиянии дефекта на скорость распространения изгибных волн и регистрации измене-

ния этой скорости по фазе волны в точке приема. Уменьшение скорости приводит к изменению фазы волны в точке приема, которое фиксируется электронной аппаратурой и служит критерием наличия дефекта.

Велосимметрический метод применяется для контроля слоистых изделий из неметаллических и комбинированных (неметалл – металл) материалов толщиной до 50 мм. При этом выявляются дефекты (расслоения и зоны нарушения соединений между слоями конструкции) площадью от 1,5 до 15 см².

Импедансный метод основан на регистрации величины акустического импеданса* участка контролируемого изделия.

Изменение акустического импеданса изучаемой комбинированной системы (например, клеевого или паяного соединения) может быть обнаружено по изменению силы, действующей на датчик, возбуждающий в изделии упругие колебания.

Если, например, датчиком является стержень, совершающий продольные колебания, то он, контактируя с участком обшивки конструкции, имеющей жесткую сцепку с внутренним элементом этой конструкции, обеспечивает колебания всей системы как единого целого, и импеданс всей этой системы (внутренний элемент – клей – обшивка – датчик) определяется жесткостью всей конструкции. При этом сила реакции F_p изделия на стержень (датчик) будет значительной. Если же стержень (датчик) расположить над дефектной зоной (непроклеем), то неприклеенный участок обшивки будет колебаться как зажатый по контуру диск, независимо от всей конструкции. Так как жесткость обшивки намного меньше жесткости всей конструкции, то сила реакции F_p резко уменьшится.

Импедансный метод позволяет обнаруживать зоны нарушения жесткой связи между элементами слоистых конструкций: непрочлеи, непропаи, расслоение, слабую адгезию, неполную полимеризацию и т. п. Этим методом можно контролировать изделия как с плоскими, так и с кривыми поверхностями.

Метод свободных колебаний основан на анализе частотного спектра свободных колебаний, возбужденных в контролируемой детали.

Сущность метода заключается в следующем. Если твердое тело, обладающее определенной массой, гибкостью и механическим сопротивлением, возбудить резким ударом, то в нем возникнут свободные (или собственные) затухающие колебания. При задан-

* Акустический импеданс – это величина комплексного акустического сопротивления (отношение амплитуды звукового давления к объемной колебательной скорости). Эта характеристика дает оценку сопротивления (акустического) контролируемого участка.

ных размерах и форме изделия, однородности материала, из которого оно изготовлено, частота собственных колебаний изделия является величиной определенной. При наличии в изделии дефекта (расслоения, раковины и т. п.) меняются параметры (гибкость, масса, механическое сопротивление) этого изделия, что приводит к изменению частоты собственных колебаний и логарифмического декремента их затухания, которые и фиксируются индикатором.

Метод свободных колебаний позволяет выявить нарушения жесткой связи между слоями в слоистых конструкциях, а также внутренние дефекты в массивных изделиях.

В общем случае области применения акустических методов представлены на схеме рис. 3.43.

Важным преимуществом акустических методов является возможность их применения для контроля элементов машин и конструкций в условиях эксплуатации без их демонтажа, особенно в тех случаях, когда требуется обеспечить надежную работу дорогостоящих и уникальных объектов.

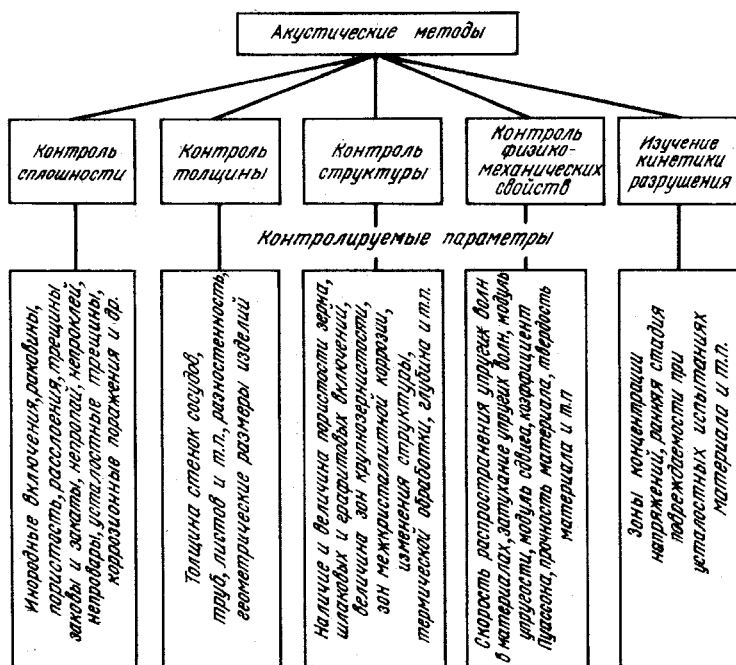


Рис. 3.43. Области применения акустических методов

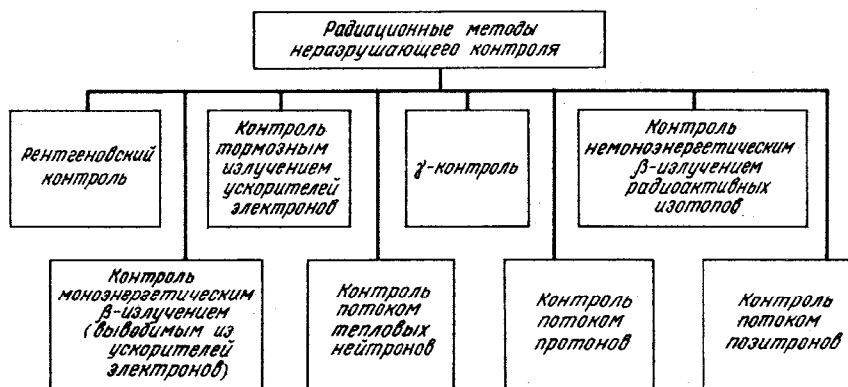


Рис. 3.44. Классификация радиационных методов неразрушающего контроля

Радиационные методы контроля

Все радиационные методы контроля, классификация которых по видам ионизирующего излучения представлена на рис. 3.44, основаны на законе ослабления интенсивности излучения, проходящего через контролируемый объект. Интенсивность излучения меняется в зависимости от плотности материала и толщины.

По результатам измерения интенсивности излучения за объектом определяют наличие в нем дефектов – раковин, включений и т. д. (рис. 3.45).

Способы регистрации радиационных изображений подразделяются на три группы: *радиографические*, *радиоскопические* (или *способы радиационной интроскопии*) и *радиометрические*.

Ионизирующие излучения, используемые в радиационном контроле изделий, перечислены на рис. 3.46.

Рентгеновское, γ -излучение и тормозное излучение ускорителей электронов по своей природе представляют собой высокочастотные электромагнитные волны, распространяющиеся в вакууме со скоростью света ($C = 2,998 \cdot 10^8$ м/с); α -излучение – потоки ядер гелия (${}^4_2\text{He}$); β -излучение – потоки электронов или позитронов; нейтронное (протонное) излучение –

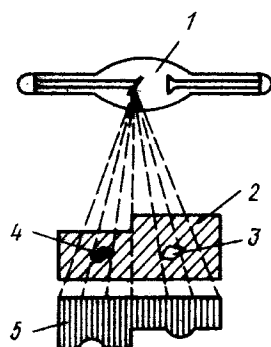


Рис. 3.45. Схема просвечивания рентгеновским или γ -излучением:

1 – источник излучения; 2 – контролируемый объект; 3 – раковина; 4 – плотное включение; 5 – экран интенсивности излучения за объектом

Рис. 3.46. Ионизирующие излучения, используемые в радиационной дефектоскопии и измерении толщин

потоки нейтронов (протонов), возникающих при ядерных реакциях.

Ионизирующее электромагнитное излучение называется *фотонным*, а излучение в виде потока заряженных частиц или нейтронов – *корпускулярным*.

При радиационном контроле в качестве источников ионизирующих излучений используются рентгеновские аппараты (рентгеновские трубки), ускорители заряженных частиц (электронов) и радиоактивные изотопы.

Рентгеновские аппараты служат источниками характеристического и тормозного излучений в широком диапазоне энергий (от 0,5 до 1000 кэВ). Их применяют для просвечивания стальных деталей толщиной до 120–160 мм.

Ускорители электронов являются источниками высокоэнергетического тормозного излучения (до 35 МэВ). Их применяют для просвечивания стальных изделий большой толщины – более 450 мм. Эти ускорители одновременно являются источниками β -излучения высокой энергии и генераторами нейтронного потока.

Радиоактивные изотопы являются источниками рентгеновского α -, β - и γ -излучений, потока нейтронов и позитронов. Их применяют для просвечивания стальных изделий толщиной до 200 мм.

Для обнаружения и регистрации рентгеновского и γ -излучения, потоков нейтронов, позитронов, α - и β -частиц используются детекторы ионизирующих излучений. Они делятся на следующие группы: фотографические, ионизационные, полупроводниковые, радиolumинесцентные (сцинтилляционные, термolumинесцентные), зарядовые (эмиссионные), детекторы Черенкова, калориметрические и химические.

Калориметрические и химические детекторы, имеющие низкую чувствительность, применяют в основном для измерения очень больших мощностей доз излучения в ускорителях заряженных частиц, мощных кобальтовых облучательных установках и т. п.



Фотографические детекторы (рентгеновские пленки) используются для регистрации излучения при радиографическом контроле деталей.

К ионизационным детекторам излучений относятся ионизационные камеры и газоразрядные счетчики (пропорциональные, Гейгера – Мюллера, коронные и искровые). Принцип работы этих детекторов основан на ионизирующем воздействии излучений на газы, выходным сигналом ионизационного детектора являются ионизационный ток или импульсы, возникающие при воздействии на газовую среду излучений.

Полупроводниковые детекторы основаны на явлении фотопроводимости, т. е. на явлении возникновения в твердых телах электрического тока под действием падающего на них излучения.

Радиолюминесцентные (сцинтилляционные) детекторы основаны на световозбуждающем действии излучения на некоторые вещества. Такими веществами являются люминофоры или сцинтилляторы, которые преобразуют поглощенную энергию ионизирующего излучения в видимый свет.

При контроле деталей и изделий радиографическим методом с использованием рентгеновской пленки или ксерографических (или электрорадиографических) пластин определяют качество литых заготовок и деталей; коррозию внутренних поверхностей трубопроводов, баллонов, цилиндров, штоков клапанов и других закрытых полых деталей, контроль которых другими методами затруднен или невозможен; изучают качество сварных и паяных соединений, заделки тросов и гибких шлангов в наконечники, подрезы на внутренних поверхностях полых деталей и разностенность, состояние или правильность взаимного расположения деталей внутри различных агрегатов и механизмов, например закрытых подшипников и др.

При радиоскопическом (визуальном радиационном) контроле используется принцип преобразования скрытого рентгеновского и γ -изображения просвечиваемого объекта в видимое световое, которое изучается на экранах преобразователей ионизирующих излучений и телевизионных приемников.

Визуальные радиационные методы широко и эффективно применяются для контроля качества литья, сварки, пайки, сборки, а также состояния агрегатов и механизмов без их демонтажа.

Радиометрический контроль заключается в измерении ослабления интенсивности пучка излучения, прошедшего через просвечиваемый объект. Для измерения интенсивности пучка излучения за объектом используются сцинтилляционные, полупроводниковые, газоразрядные счетчики или ионизационные камеры.

В табл. 3.7 приведены характеристики чувствительности наиболее употребительных методов дефектоскопии и возможных объектов их применения.

Таблица 3.7

**Чувствительность различных методов дефектоскопии
и возможность их применения**

Метод дефектоскопии	Минимальная глубина трещины, мм	Минимальная величина раскрытия трещины, мм	Возможность применения (материалы и ориентация дефектов)
Ультразвуковой	0,1	0,001	Магнитные, немагнитные и другие материалы. Внутренние, подповерхностные и наружные дефекты (не поддаются контролю мелкие детали сложной конфигурации и детали с чистой обработки ниже V6)
Электроиндуктивный (метод вихревых токов)	0,1	0,001	Магнитные и немагнитные материалы. Подповерхностные и наружные дефекты. Контролю не поддаются мелкие детали сложной конфигурации
Просвечивание рентгеновскими лучами	2 % от толщины контролируемого изделия	В зависимости от ориентации по отношению к пучку излучения до 0,1	Магнитные, немагнитные и другие материалы
Просвечивание γ -лучами	3 % от толщины контролируемого изделия	—	Внутренние, подповерхностные и наружные дефекты
Магнитный порошок	0,01	0,001	Только магнитные материалы. Наружные и подповерхностные дефекты
Магнито-люминесцентный	0,005	0,0001	То же
Люминесцентный	0,04	0,02	Магнитные, немагнитные и другие материалы. Только поверхностные дефекты
Красочный (метод красок)	0,02	0,001	То же
Визуальный	—	0,01	То же

Раздел II. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ

Глава 4

ФАЗЫ И СТРУКТУРА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

4.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНЫХ ФАЗ В СПЛАВАХ

Чистые металлы обычно имеют низкую прочность и невысокие технологические свойства. В технике обычно применяются сплавы. *Сплавами* обычно называют сложные вещества, полученные сплавлением нескольких элементов.

Элементы или химические соединения, образующие сплав, называют *компонентами*. Компонентами металлических сплавов могут быть не только металлы, но и неметаллы. В зависимости от числа компонентов сплавы могут быть двойные, тройные и т. д. В зависимости от физико-химического взаимодействия компонентов в сплавах образуются фазы, число и тип которых характеризуют состояние сплава.

Фазой называют однородную часть сплава, характеризующуюся определенным составом, свойствами, типом кристаллической решетки и отделенную от других частей сплава поверхностью раздела. Под *структурой* понимают форму, размеры и характер взаимного расположения фаз в сплаве. Фазовый состав и структура, определяющие свойства сплава, зависят от состава и технологии его обработки.

В сплавах возможно образование следующих фаз: 1) жидких растворов; 2) твердых чистых металлов; 3) твердых растворов; 4) химических соединений. В зависимости от количества фаз сплавы могут быть одно-, двух- и многофазными.

В жидком состоянии компоненты сплава обычно неограниченно растворяются друг в друге, образуя жидкие растворы. В твердом состоянии компоненты могут образовывать: 1) механические смеси, представляющие собой смесь двух или нескольких фаз; 2) химические соединения, когда компоненты вступают в химические взаимодействия; 3) твердые растворы, когда один компонент растворяется в другом, который называется *растворителем*.

Механические смеси

Если элементы, входящие в состав сплава, при затвердевании из жидкого состояния не растворяются друг в друге и не взаимодействуют, то образуется механическая смесь. Механические смеси образуются при кристаллизации многих сплавов, например Pb – Sb,

Al – Si. По структуре смесь представляет собой неоднородное тело. При металлографическом анализе на шлифе видны кристаллиты разных компонентов, образующих механическую смесь. Химический анализ определяет также разные элементы. Рентгеноструктурный анализ определяет два типа кристаллических решеток, образующих такую смесь.

Химические соединения

Если же элементы, составляющие сплав, взаимодействуют друг с другом, то образуются химические соединения. По структуре они представляют собой однородные твердые тела. Свойства химических соединений отличаются от свойств образующих их элементов. Они имеют постоянную температуру плавления (диссоциации). Рентгеноструктурный анализ показывает различие кристаллических решеток химического соединения и исходных элементов. В химическом соединении сохраняется определенное соотношение атомов элементов, позволяющее выразить их состав стехиометрической пропорцией в виде простой формулы A_nB_m , где A и B – соответствующие элементы, а n и m – целые числа. Составы этих соединений на диаграммах «состав – свойство» характеризуются особыми сингулярными точками.

Различают химические соединения двух типов: металл – неметалл и металл – металл.

К химическим соединениям *металлов с неметаллами* относятся фазы с ионным типом связи и фазы внедрения.

Фазы с ионным типом связи образуются в тех случаях, когда атом металла отдает валентные электроны и становится положительным ионом, а атом неметалла (например, кислорода, серы) принимает их на свою внешнюю оболочку и становится отрицательным ионом. В такой кристаллической решетке элементы удерживаются электростатическими силами. Химические соединения этой группы имеют строго стехиометрический состав, их формулы определяются валентностью составляющих элементов. В структуре сплавов они находятся в виде неметаллических включений сульфидов, оксидов, фосфидов и т. д. Например, оксид марганца MnO , карбид железа Fe_3C и др.

Фазы внедрения образуются в результате взаимодействия железа, марганца, хрома, вольфрама, молибдена и других металлов с неметаллами с малым атомным диаметром – углеродом, азотом, бором и водородом. К этим фазам относятся карбиды, нитриды, бориды и гидриды. Условием образования фаз внедрения является отношение атомных диаметров у неметалла и металла меньше 0,59. Атомы металла размещаются в узлах решетки, а атомы не-

металла – в ее октаэдрических или тетраэдрических порах. Из-за меньших объемов тетраэдрических пор в них могут разместиться только атомы водорода.

Фазы внедрения имеют простую химическую формулу Me_4X (Fe_4N , Mn_4N), Me_2X (Fe_2N , Mo_2C), MeX (карбиды VC , TiC , WC , NbC и нитриды FeN , VN , TiN), где Me – металл, X – неметалл. Такие фазы внедрения, как карбиды и нитриды, обладают высокой твердостью. На базе фаз внедрения с избытком металлических атомов могут образовываться твердые растворы.

К системе металл – металл относятся электронные соединения (фазы Юм-Розери), фазы Лавеса и σ -фазы.

Электронные соединения образуются между одновалентными (Cu , Ag , Li) металлами или металлами переходных групп (Fe , Mn , Co), с одной стороны, и металлами с валентностью от 2 до 5 (Al , Be , Mg , Zn) – с другой стороны. Электронные соединения являются фазами переменного состава. Соединения этого типа имеют определенную электронную концентрацию, т.е. определенное отношение числа валентных электронов к числу атомов: $3/2$, $21/13$, $7/4$. Фазы с такими значениями электронной концентрации принято обозначать соответственно β -, γ - и ε -фазами.

К β -соединениям с электронной концентрацией $N_1 = 3/2$, обычно имеющим ОЦК решетку, относятся соединения $CuZn$, $CuBe$, Cu_3Al и др. Например, для соединения $CuZn$ $N_1 = (1 \cdot 1 + 2 \cdot 1)/(1 + 1) = 3/2$.

К γ -соединениям с электронной концентрацией $21/13$ и сложной кубической решеткой относятся Cu_5Zn_8 , Co_5Zn_{21} , Fe_5Zn_{21} . Для соединения Cu_5Zn_8 $N_2 = (1 \cdot 5 + 2 \cdot 8)/(5 + 8) = 21/13$.

Электронная концентрация $7/4$ с гексагональной решеткой характерна для ε -соединений $CuZn_3$, Cu_3Sn , Cu_3Si . Для соединения $CuZn_3$ с гексагональной ε -решеткой $N_3 = (1 \cdot 1 + 2 \cdot 3)/(1 + 3) = 7/4$.

Электронные соединения характерны для сплавов на медной основе (латуней и бронз), где они являются упрочняющими фазами.

Фазы Лавеса имеют формулу AB_2 . Они образуются между компонентами A и B при отношении их атомных диаметров от 1,1 до 1,6, обычно 1,2. К фазам Лавеса относятся соединения $TiFe_2$, $TiCr_2$, $MoFe_2$, $NbFe_2$, $TiCo_2$, присутствующие в ряде жаропрочных сплавов и способствующие их упрочнению. Они имеют гексагональную плотноупакованную или гранецентрированную кубическую решетку.

Сигма-фаза, образующаяся на базе металлов с близкими атомными диаметрами (как, например, σ -фаза в системе $Fe - Cr$), появляется в структуре высокохромистых сплавов при их очень медленном охлаждении или изотермической выдержке при $600-800^\circ C$.

Образование кристаллов σ -фазы сопровождается увеличением твердости и резким охрупчиванием коррозионностойких сталей.

Твердые растворы

Твердыми растворами называют фазы, в которых один из компонентов (растворитель) сохраняет свою кристаллическую решетку, а атомы других (растворяемых) компонентов располагаются в его решетке, искажая ее.

Химический анализ твердого раствора показывает несколько элементов, а металлографический и рентгеноструктурный – однородные зерна и один тип решетки, как у металла-растворителя.

Различают твердые растворы замещения и внедрения. *Твердый раствор замещения* образуется замещением части атомов растворителя в его кристаллической решетке атомами растворенного компонента (рис. 4.1, а).

Атомы растворенного элемента обычно не занимают особых мест в кристаллической решетке, а только замещают в некоторых узлах атомы растворителя. Такое размещение атомов называют *неупорядоченным* (рис. 4.2, а). Оно образуется в тех случаях, когда взаимодействие разнородных элементов твердого раствора недостаточно выражено. Если же атомы разных элементов твердого раствора взаимодействуют между собой несколько сильнее, чем однородные атомы, то они стремятся расположиться в определенном порядке. Атомы растворителя и растворенного элемента располагаются на разных кристаллографических плоскостях. Например, в системе Au – Cu после медленного охлаждения расплава одни кристаллографические плоскости состоят целиком из атомов меди, а другие – из атомов золота (рис. 4.2, б). Такие твердые растворы называют *упорядоченными*.

Полностью упорядоченные растворы образуются, когда отношение компонентов в сплаве составляют целые числа: 1:1, 1:2, 1:3

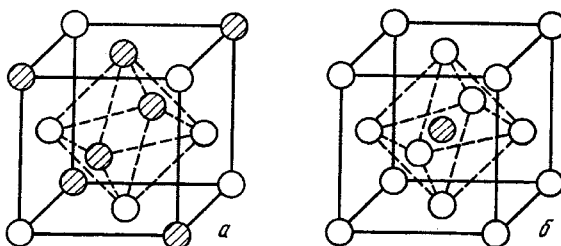


Рис. 4.1. Кристаллическая решетка ГЦК твердого раствора замещения (а) и твердого раствора внедрения (б)

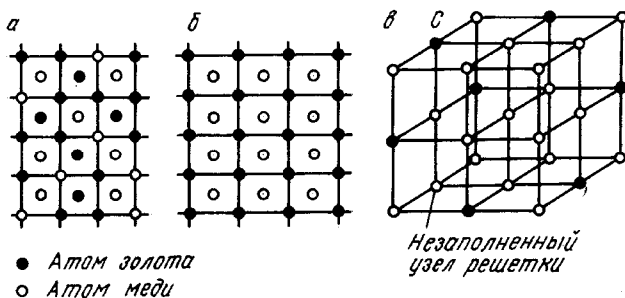


Рис. 4.2. Размещение атомов в кристаллической решетке твердых растворов: *а* – неупорядоченное (сплав Cu–Au); *б* – упорядоченное (сплав Cu–Au); *в* – решетка твердого раствора вычитания

и т. д. Такой сплав с упорядоченной структурой можно характеризовать формулой химического соединения, например CuAu или Cu₃Au.

Упорядоченные твердые растворы характеризуются более высокой твердостью и хрупкостью и могут рассматриваться как промежуточные фазы между неупорядоченными твердыми растворами и химическими соединениями.

В связи с различием в размерах атомов, при замещении атомов одного компонента атомами другого компонента происходит искажение кристаллической решетки. Это искажение тем больше, чем больше разница в размерах атомов и строении их кристаллических решеток. При чрезмерном искажении решетки дальнейшая растворимость становится невозможной. Наступает предельная растворимость, при которой дополнительно вводимые атомы не могут войти в решетку и образуют самостоятельную фазу. Если же оба компонента имеют однотипные кристаллические решетки, а атомные диаметры различаются не более чем на 8–15 %, то возможна неограниченная растворимость.

Неограниченно растворяются в твердом состоянии такие металлы с ГЦК решеткой, имеющие небольшую разницу в атомных размерах ΔR , как Ag и Au ($\Delta R = 0,2\%$), Ni и Cu ($\Delta R = 2,7\%$) и др., а также металлы с ОЦК решеткой: Mo и W ($\Delta R = 9,9\%$), V и Ti ($\Delta R = 2\%$). Металлы с большим атомным диаметром (Na, Ca, Pb) в Fe, Cu, Ni нерастворимы.

Предельная растворимость зависит также от различия в строении валентных оболочек электронов. Одновалентные металлы полностью растворяются только в одновалентных: Cu–Ag, Ag–Au, Cu–Ni.

Ограниченная растворимость компонентов наступает при достижении критической величины электронной концентрации в

твердом растворе N , где электронная концентрация – это количество валентных электронов на атом. Для ОЦК решетки $N = 1,36$, для ГЦК решетки $N = 1,40$. Если электронная концентрация превышает эти значения, то образуется новая фаза с другой кристаллической решеткой.

Например, из диаграммы состояния Cu – Zn известно, что предел растворимости Zn в Cu составляет 39 %. Для сплава, содержащего 61 % Cu и 39 % Zn, $N = (61 \cdot 1 + 39 \cdot 2)/100 = 1,39$, что меньше предельного значения 1,40.

Твердый раствор внедрения образуется путем внедрения атомов растворенного компонента в междоузлия (пустоты) кристаллической решетки (рис. 4.1, б). В решетке ГЦК такая пустота находится в центре куба и образует сферу диаметром $0,4D$, где D – диаметр атомов растворителя. В решетке ОЦК пустота находится в центре грани и образует сферу диаметром $0,29D$.

Образование твердых растворов внедрения, как правило, сопровождается увеличением параметров кристаллической решетки и ее искажением.

Твердый раствор внедрения характерен для сплавов металлов с элементами 1-го и 2-го периодов, имеющими малые атомные диаметры (C, B, N, H, O). Концентрация второго компонента в твердом растворе внедрения обычно невысока и всегда ниже, чем в твердых растворах замещения и химических соединениях этих элементов. В отличие от химических соединений твердые растворы внедрения имеют кристаллическую решетку металла-растворителя, в то время как химические соединения образуют решетку, отличающуюся от решетки металла.

На базе химических соединений – фаз внедрения могут образовываться твердые растворы вычитания (рис. 4.2, в), иногда называемые твердыми растворами с дефектной решеткой. В таких твердых растворах уменьшается число атомов растворителя и появляются свободные узлы в его решетке. Твердые растворы вычитания образуются при растворении атомов V, Ti, Nb, Zr в их карбидах VC, TiC, NbC, ZrC в тех узлах, которые ранее были заняты атомами углерода.

Атомы растворенных элементов скапливаются в кристаллической решетке растворителя преимущественно вблизи дислокаций, снижая их упругую энергию (рис. 4.3). В растворах замещения атомы меньшего, по сравнению с атомами растворителя, размера присутствуют в сжатой зоне решетки, а большего размера – в растянутой зоне. При образовании твердых растворов внедрения атомы располагаются в растянутой зоне решетки под экстраллостью. Вблизи дислокации они образуют группы в виде облаков, называемые *атмосферами Коттрелла*. Такое расположение

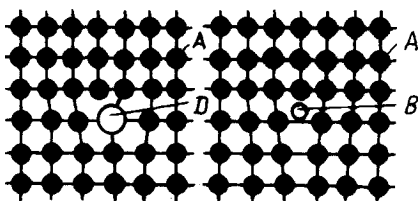


Рис. 4.3. Расположение атомов замещения (D) и внедрения (B) в области дислокации

сопровождается уменьшением искажений кристаллической решетки и отвечает наименьшему запасу свободной энергии.

Присутствие атомов в атмосферах Коттрелла вблизи дислокаций тормозит их перемещение в кристаллической решетке твердого раствора и способствует повышению его прочности. Для начала движения дислокаций и их отрыва от атмосфер Коттрелла необходимо дополнительное напряжение. Границы блоков и зерен являются местом скопления дислокаций и окружающих их атмосфер Коттрелла, благодаря чему они оказывают большое влияние на прочность твердых растворов.

Правило фаз Гиббса

Закономерности существования устойчивых фаз в условиях равновесия определяются правилом фаз Гиббса. Правило фаз, устанавливая количественную зависимость между числом фаз Φ , количеством компонентов K и числом степеней свободы C , дает возможность предсказать процессы, проходящие в сплавах при нагреве и охлаждении, и определить число фаз в системе при данных условиях.

Правило фаз выражается следующим уравнением:

$$C = K + P - \Phi.$$

Под числом степеней свободы, или вариантностью системы, понимают число внешних P (температура, давление) и внутренних (концентрация) факторов, которые можно изменять без изменения числа фаз, находящихся в равновесии.

Для металлических сплавов внешним фактором равновесия является только температура, так как при работе в атмосферных условиях давление практически постоянно. Поэтому для металлических сплавов правило фаз принимает следующий вид:

$$C = K + 1 - \Phi.$$

Вариантность не может быть отрицательной. Поэтому для равновесия металлических сплавов необходимо, чтобы в их структуре число фаз не превышало число компонентов более, чем на 1.

Из этого уравнения следует, что в случае кристаллизации чистого металла, когда имеются две фазы (жидкая и твердая), число степеней свободы равно нулю, так как

$$C = K + 1 - \Phi = 1 + 1 - 2 = 0.$$

Такая система является инвариантной. Обе фазы находятся в равновесии при строго определенной температуре – температуре затвердевания. Температура может измениться только при исчезновении одной из фаз.

Если чистый металл находится в жидком состоянии и присутствует только одна жидкая фаза, то число степеней свободы будет равно 1 (моновариантная система):

$$C = K + 1 - \Phi = 1 + 1 - 1 = 1.$$

Наличие одной степени свободы показывает возможность изменять, например, в определенных пределах температуру без изменения числа фаз.

Из правила фаз следует, что в двойных системах число одновременно существующих фаз не может быть более 3. При большем числе фаз сплав не будет находиться в равновесном состоянии. Правило фаз используется при построении диаграмм состояния сплавов.

4.2. СТРУКТУРА СПЛАВОВ

Наиболее полное описание структуры сплава можно было бы получить, указав положение и химическую природу всех атомов, составляющих сплав. К сожалению, современными методами нельзя ни получить, ни использовать такую информацию. Описание структуры, согласованное с практическими возможностями, приводит к неизбежным упрощениям.

К таким упрощениям относится выделение в структуре однофазных химически и физически однородных микрообластей. Определяется состав этих областей, их кристаллическая решетка и удельный объем в общем объеме сплава. Кроме того, проводится морфологическая характеристика микрообластей, при которой каждая фаза в отдельности описывается по величине, форме, кристаллографической ориентации и локальному расположению в объеме.

Учитывая, что границы зерен или фаз существенно влияют как на структурные превращения, так и на свойства сплавов, их необходимо детально характеризовать при описании структуры. Границы раздела отличаются от примыкающих к ним микрообластей по структуре, а часто и по химическому составу.

Однофазные микрообласти могут иметь локальные изменения химического состава. Кроме того, каждая из них содержит дефекты кристаллической решетки – вакансии и дислокации. Искажения решетки оказывают существенное влияние на ход превращений и свойства сплавов и поэтому обязательно должны учитываться при характеристике их структуры.

Геометрия структур

Многофазные материалы могут быть получены в результате кристаллизации расплавов, фазовых превращений во время термической обработки, выделений избыточных фаз из первичных твердых растворов. Для упрощения анализа удобнее рассматривать двухфазные структуры, хотя в материалах могут присутствовать несколько равновесных и неравновесных фаз. Анализ структур целесообразно проводить на основе изучения геометрических параметров распределения отдельных фаз или зерен, определяя их размеры, форму и ориентировку.

В условиях равновесия относительное содержание каждой фазы, образовавшейся в результате превращения, определяется первоначальным составом сплава. Однако полностью равновесное состояние далеко не всегда достигается; кроме того, в ряде случаев оно может быть нежелательным. Фактическое количество фаз зависит от режима обработки; при закалке удельные объемы фаз меняются по сравнению с равновесным состоянием.

Частицы второй фазы могут иметь различную форму: равноосную, пластинчатую или волокнистую (рис. 4.4). В первом случае размеры по трем координатным осям примерно одинаковы, во

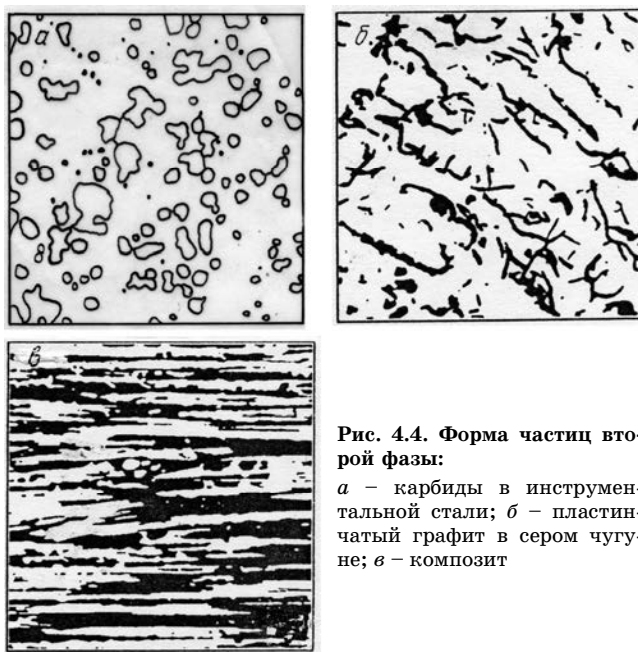


Рис. 4.4. Форма частиц второй фазы:

а – карбиды в инструментальной стали; *б* – пластинчатый графит в сером чугуне; *в* – композит

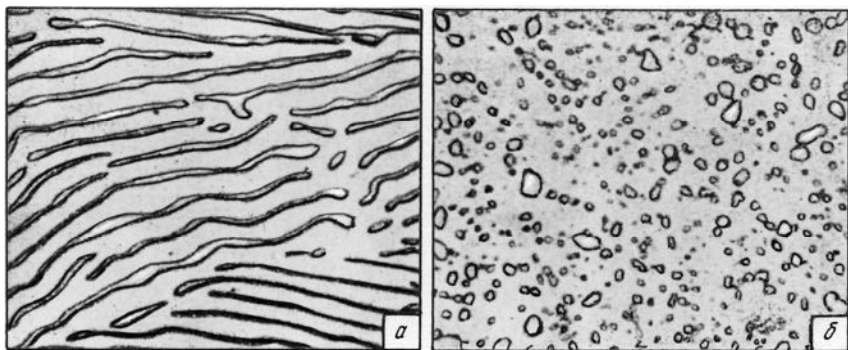


Рис. 4.5. Форма фазовых составляющих структуры (цементит и феррит):

a – пластинчатый перлит, $\times 2500$; *б* – зернистый перлит, $\times 1000$. В обоих случаях содержание углерода равно 0,8 % (мас.)

втором – один размер заметно меньше других, в третьем – размер по одной оси много больше, чем по другим осям. Получение на практике любой выбранной формы достаточно сложно, но в ряде случаев возможен выбор двух из этих трех структур. Графит в чугунах может иметь пластинчатую или сфероидальную форму, перлит в результате термической обработки стали может быть пластинчатым или зернистым (рис. 4.5).

Геометрическое равновесие в структуре

Геометрическое равновесие в структуре проявляется в стремлении системы уменьшить энергию поверхностей раздела фаз. Условиями, способствующими достижению такого состояния, являются время и температура.

Если предположить, что частицы второй фазы имеют сферическую форму, то энергию межфазной границы G для единичной частицы можно описать следующим уравнением:

$$G = \frac{4\pi r^2 \gamma}{4\pi r^3 / 3} = \frac{3\gamma}{r},$$

где r – радиус частицы; γ – энергия единицы площади поверхности межфазной границы.

Из уравнения следует, что система стремится к малому числу частиц большого диаметра, так как при этом суммарная поверхностная энергия уменьшается.

Механизм коагуляции частиц второй фазы довольно сложен. Атомы малых частиц должны раствориться в матрице, диффундировать сквозь нее и выделиться из раствора на более крупных

частицах. Скорость коагуляции определяется самой медленной стадией процесса – диффузией сквозь матрицу. Диффузия облегчается при увеличении температуры и длительности изотермической выдержки. Расстояние между частицами, разница в их размерах и энергия межфазной границы также влияют на скорость коагуляции частиц второй фазы.

Тенденция к сфероидизации частиц второй фазы обусловлена тем, что сфера имеет минимальную площадь поверхности на единицу объема, а следовательно, и наименьший уровень поверхностной энергии. Поэтому сфероидальный цементит в перлите по сравнению с пластинчатым обладает более высокой геометрической стабильностью. Пластинки цементита образуются в результате ускоренного направленного затвердевания, а не в условиях равновесия.

Превращение перлита с пластинчатой структурой в зернистый перлит требует более длительной выдержки при температуре, близкой к эвтектоидной (рис. 4.6). В условиях полного равновесия структура будет иметь вид единичных шаровидных выделений цементита, окруженных ферритом.

Выделения второй фазы β образуют двугранный угол θ с зернами основной α -фазы (рис. 4.7). Равновесие в многофазной системе определяется соотношением напряжений на границах зерен

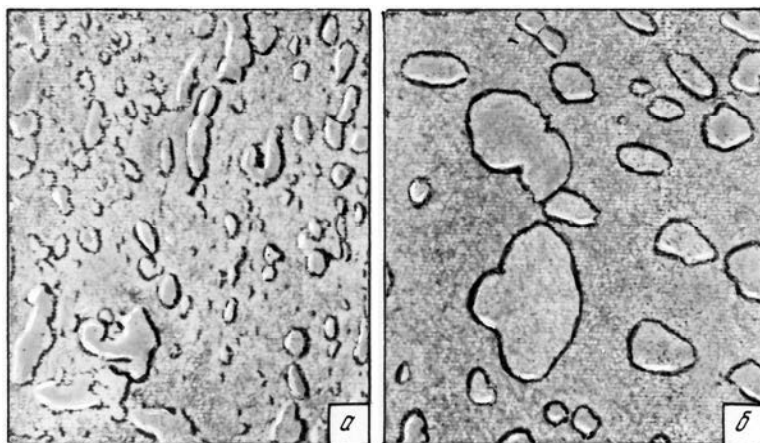


Рис. 4.6. Размер фазовых составляющих структуры (цементит и феррит в отпущенном мартенсите), $\times 11000$. Обе стали имеют одинаковый состав:

a – отпуск при 600 °C в течение 1 ч; твердость 33 по шкале С Роквелла; *б* – отпуск при 675 °C в течение 12 ч; твердость 20 по шкале С Роквелла. Примечательно, что структура с более крупными выделениями имеет меньшую твердость

Рис. 4.7. Двугранные углы между зернами двухфазного сплава:

a – схема; *б* – микроструктура сплава 85 % *W* – 10 % *Ni* – 5 % *Fe*. $\times 800$

При температуре 1460 °С жидкая фаза Fe–Ni проникает между зернами вольфрама, образуя двугранный угол 15°

α -фазы и межфазной α/β границе. Энергия межфазной границы, как правило, меньше энергии границ зерен:

$$\gamma_{\alpha/\alpha} = \gamma_{\alpha/\beta} \cos(\theta/2),$$

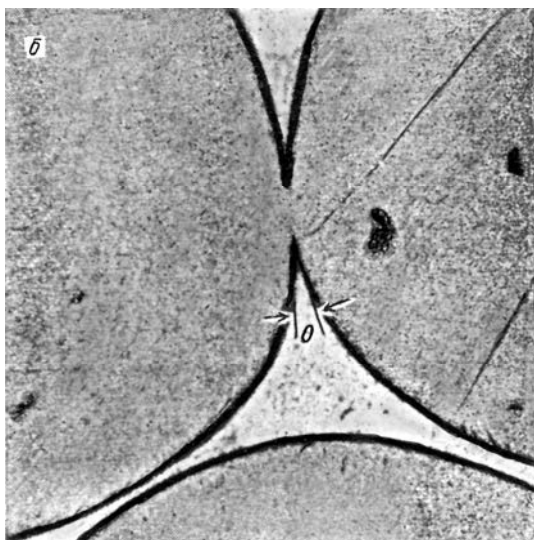
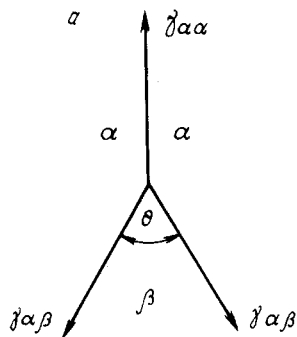
где γ – поверхностная энергия; θ – двугранный угол; α , β – фазы системы.

Если двугранный угол меньше 60°, то вторая фаза β в условиях равновесия сосредоточена вдоль ребер трех смежных зерен α -фазы. Если же $\gamma_{\alpha\beta} < 0,5\gamma_{\alpha\alpha}\theta$, то двугранный угол уменьшается до 0° и, хотя β -фаза присутствует в небольших количествах, она располагается в виде пленки между смежными зернами. Такое распределение второй фазы снижает вязкость и пластичность материала. В случае высокой хрупкости второй фазы, расположенной по границам зерен, создаются условия для ускоренного распространения хрупких трещин в материале.

Влияние геометрии фаз на свойства материалов

Такие свойства, как плотность и теплоемкость, зависят только от количества присутствующих фаз и не зависят от их геометрии. Несмотря на различие геометрии фаз, две стали, структура которых показана на рис. 4.5, имеют одинаковую плотность, так как они содержат равные относительные количества феррита и цементита.

Однако большинство свойств материалов определяется геометрией их структуры. Пластинчатый перлит имеет более высокие



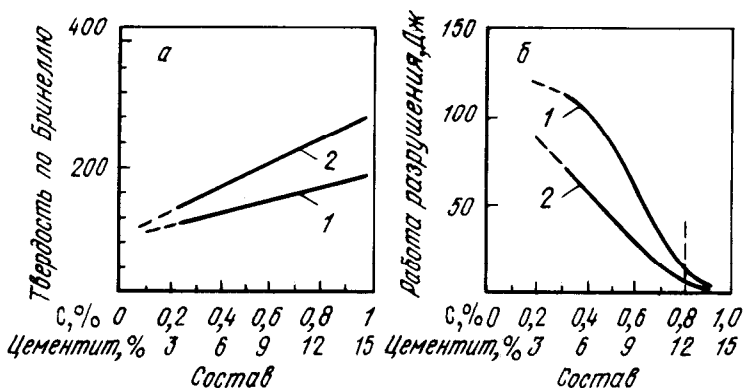


Рис. 4.8. Влияние формы частиц фазовых составляющих на твердость (а) и вязкость (б) перлита:

1 – зернистый перлит; 2 – пластинчатый перлит

твердость и прочность, но меньшие пластичность и вязкость по сравнению с зернистым перлитом (рис. 4.8). В зернистом перлите трещина не может распространяться на значительное расстояние по хрупкому цементиту, не попадая при этом в феррит, характеризующийся большей вязкостью.

Увеличение вязкости структуры со сферическими частицами объясняется тем, что образовавшиеся в цементите трещины тормозятся при попадании в более пластичную ферритную матрицу.

Степень дисперсности фаз, их форма и взаимное расположение оказывают существенное влияние на механические свойства – твердость, прочность и пластичность. Добавка мелкого песка в асфальт значительно сильнее упрочняет смесь, чем добавка того же объемного количества грубого гравия. Точно так же сталь с тонкими выделениями цементита в феррите имеет большую твердость и прочность, чем сталь того же состава, но с более грубой фазовой структурой.

Большое влияние на механические свойства материалов оказывает пористость структуры. Пористость имеется в отливках, порошковых материалах, в керамике. Пористость является местом концентрации напряжений, уровень которых может превысить прочность материала. Вместе с тем пористость не всегда вредна. Мелкие поры в междендритном пространстве стальных отливок служат барьерами на пути распространения трещин.

4.3. ДИФФУЗИЯ И СТРУКТУРА СПЛАВОВ

Внутреннее строение твердого тела не является статичным, атомы не закреплены неподвижно на своих местах в кристаллической решетке, они непрерывно колеблются и перемещаются из своих положений равновесия в узлах решетки. Преимущественные однонаправленные перемещения атомов, в итоге приводящие к макроскопическому переносу вещества, называются диффузией атомов.

Любые процессы зарождения и роста фаз, рекристаллизация, коагуляция и сфероидизация, фазовые превращения в твердом растворе, распад растворов и выделение второй фазы связаны с диффузией атомов.

Диффузия в сплавах представляет собой перенос разнородных атомов, который сопровождается изменением концентрации компонентов в отдельных зонах.

Самодиффузией называют перемещение атомов одного и того же типа в чистых металлах или основного компонента – в сплавах.

Диффузия атомов внедрения с малым атомным радиусом, например углерода в решетке железа, осуществляется межузельным путем (рис 4.9). Этот процесс довольно легко реализуется благодаря тому, что число внедренных атомов в решетке мало по сравнению с числом междоузлий.

Для металлических атомов наиболее вероятен вакансионный механизм диффузии (рис. 4.10) Атом замещения легко меняет свое положение, если по соседству имеется свободная вакансия. Однако в регулярных узлах решетки число вакансий мало по сравнению с числом атомов, из-за чего диффузия атомов замещения затруднена. Для вакансионного механизма диффузии более благоприятная ситуация складывается в искаженных узлах решетки: на границах зерен и фаз, а также на дислокациях.

При диффузии по обоим механизмам перемещающиеся атомы, чтобы протиснуться между атомами основного металла, разрушить связи и деформировать решетку, должны преодолеть потенциальный барьер. Для этого атомы должны обладать определенным уровнем энергии активации, который зависит

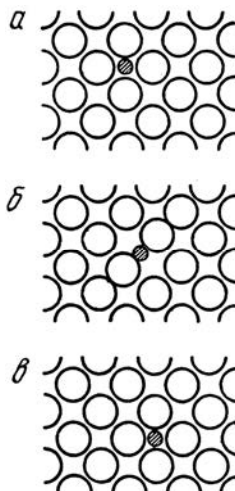


Рис. 4.9. Переход внедренного атома из его междоузлия (а) через нестабильное промежуточное положение (б) в соседнее междоузлие (в)

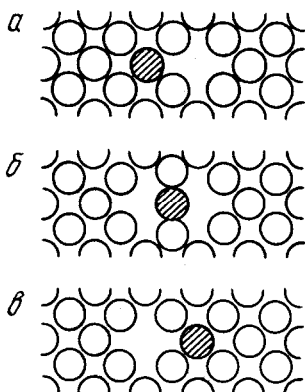


Рис. 4.10. Переход атома замещения из своего узла решетки (а) через нестабильное промежуточное положение (б) в соседний незанятый узел решетки (в)

от сил межатомной связи и дефектов кристаллической решетки, облегчающих диффузионные процессы. В частности, необходимый уровень энергии активации по границам зерен вдвое меньше, чем в объеме зерна.

Согласно закону Фика (1855 г.), поток диффундирующего вещества в единицу времени через единицу поверхности пропорционален коэффициенту диффузии D ($\text{см}^2/\text{с}$) и градиенту концентрации $\partial C/\partial x$:

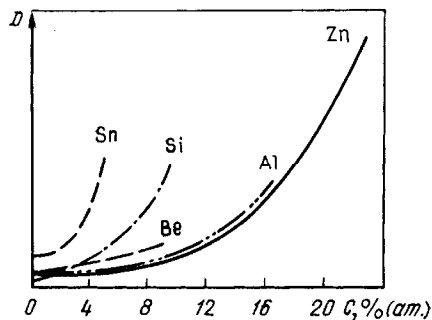
$$I = -D \frac{\partial C}{\partial x} \frac{\text{атом}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}.$$

Знак минус в этом уравнении означает, что диффузионный поток направлен по градиенту концентрации, т. е. от зоны с большей концентрацией к зоне с меньшей концентрацией диффундирующего элемента.

Коэффициент диффузии, иногда называемый диффузионной подвижностью, определяет скорость диффузии при перепаде концентрации, равном единице, и зависит от химического состава сплава, строения кристаллической решетки, размеров зерен и температуры процесса. Наиболее сильное влияние оказывает температура. С. Аррениус установил экспоненциальную зависимость коэффициента диффузии от температуры:

$$D = D_0 e^{-Q/RT},$$

где D_0 — экспериментально найденный предэкспоненциальный множитель, зависящий от сил связи между атомами; Q — энергия активации процесса диффузии; R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К.



Процесс диффузии неодинаков для разных элементов. Из рис. 4.11 видно, что коэффициенты диффузии Sn, Si, Be, Al, Zn в меди существенно различаются.

Рис. 4.11. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации различных элементов, диффундирующих в меди

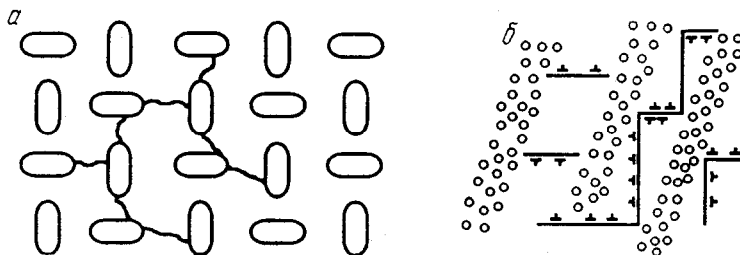


Рис. 4.12. Схема торможения движения трещин:

а – за счет ветвления и изменения направления; *б* – блокировкой на выделениях второй фазы

Сравнительно легкая диффузия углерода в железе и затрудненная – хрома приводит к тому, что в процесс образования карбидов Cr_{23}C_6 на границах зерен вовлекаются только приграничные атомы хрома. Границы зерен обедняются хромом, что приводит к межкристаллитной коррозии хромоникелевых аустенитных сталей.

Стабильность структуры и свойств жаропрочных сплавов достигается путем торможения процесса диффузии. Торможение диффузии, подобно торможению дислокации, создается соответствующей гетерогенизацией (неоднородностью) структуры. Торможение диффузионных процессов в литой структуре инструментальных сталей создается при формировании развитого дендритного скелета с термически прочной междендритной фазой карбидов. Неоднородность структуры может быть определяющим фактором при распространении трещин. На рис. 4.12 схематически показаны структурные условия, затрудняющие развитие трещин за счет их многократного ветвления и изменения направлений благодаря блокировке на выделениях второй фазы.

4.4. ПУТИ УПРОЧНЕНИЯ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ

Концепция высокопрочного состояния

Прочностью называют способность материалов сопротивляться пластической деформации и разрушению под действием внешней нагрузки.

Повышение прочности сплавов позволяет не только повысить рабочий ресурс деталей и конструкций, но также уменьшить их сечение и расход металла. Однако только высокая прочность без необходимого комплекса таких механических свойств, как вязкость, пластичность и трещиностойкость, не обеспечивает надеж-

ности конструкций. В ряде случаев высокопрочное состояние металла даже может оказывать отрицательное действие.

Анализ работы конструкционных материалов показывает, что они должны наряду с высокой прочностью и пластичностью хорошо сопротивляться ударным нагрузкам, обладая запасом вязкости. При знакопеременных нагрузках конструкционные материалы должны обладать высоким сопротивлением усталости, а при трении – сопротивлением износу. Во многих случаях необходимо сопротивление коррозии. Учитывая, что в деталях всегда имеются дефекты, являющиеся концентраторами напряжений, конструкционные материалы должны обладать высоким сопротивлением хрупкому разрушению и распространению трещин. Поэтому надежность материала в конструкции принято характеризовать конструкционной прочностью, под которой понимают не отдельно взятые прочностные характеристики, а комплекс механических свойств, определяющих эксплуатационные возможности изделия. В этом состоит особенность требований к конструкционным материалам.

Кроме того, помимо высокой конструкционной прочности, конструкционные материалы должны иметь высокие технологические свойства: хорошие литейные свойства, обрабатываемость давлением, резанием, хорошую свариваемость. Конструкционные материалы должны быть дешевы и не дефицитны.

Из всех конструкционных материалов, применяемых в настоящее время и прогнозируемых в будущем, этим, часто противоречивым, требованиям в наибольшей степени отвечают стали. Только сталь позволяет получать сочетание высоких значений различных механических характеристик и хорошую технологичность при сравнительно невысокой стоимости. Поэтому сталь и в настоящем, и в обозримом будущем останется основным и наиболее распространенным конструкционным материалом.

Для большинства конструкционных сталей важнейшими (но не единственными) параметрами конструкционной прочности являются предел текучести σ_t , порог хладноломкости или температура вязко-хрупкого перехода $T_{кр}$, уровень ударной вязкости KCU, KCV, KCT и коэффициент интенсивности напряжений K_{Ic} .

Механизмы упрочнения

В первой половине XX века высокопрочного состояния в сталях добивались увеличением содержания углерода, мало обращая внимания на их пластичность и вязкость, характер излома и свариваемость.

Известно, что углерод образует с железом твердые растворы внедрения и является эффективным упрочнителем. Однако его растворимость в феррите невелика, что приводит к снижению упрочняющего эффекта. Высокая прочность мартенсита закалки сопровождается снижением пластичности и вязкости, что обуславливает необходимость проведения отпуска. При отпуске образуются карбиды, мартенсит обедняется углеродом и снижается действие твердорастворного механизма упрочнения.

Образующиеся довольно крупные частицы цементитного типа в ферритной матрице более тверды и хрупки, чем матрица. Поэтому при нагружении на поверхности раздела создается объемно-напряженное состояние, которое может приводить к образованию микротрещин.

Согласно современным представлениям, деформация определяется движением дислокаций. Следовательно, повышение сопротивления деформации и соответственно высокопрочное состояние могут быть достигнуты созданием цепи препятствий движению дислокаций.

К основным механизмам упрочнения сталей относятся: измельчение зерна, образование твердых растворов, выделение частиц второй фазы, превращения при термообработке и увеличение плотности дислокаций. Экспериментальные исследования показали, что для большинства сталей действует принцип линейной аддитивности отдельных механизмов упрочнения, т. е. вклады отдельных механизмов в общее упрочнение суммируются:

$$\sigma_t = \sigma_0 + \Delta\sigma_{т.р.} + \Delta\sigma_d + \Delta\sigma_{д.у.} + \Delta\sigma_s,$$

где σ_0 – сопротивление кристаллической решетки движению дислокаций (напряжение трения решетки, или напряжение Пайерлса – Набарро); $\Delta\sigma_{т.р.}$ – упрочнение твердого раствора растворенными легирующими элементами, или твердорастворное упрочнение; $\Delta\sigma_d$ – упрочнение за счет сопротивления перемещению дислокаций, или дислокационное упрочнение; $\Delta\sigma_{д.у.}$ – упрочнение дисперсными частицами второй фазы, образовавшимися при распаде пересыщенного твердого раствора, или дисперсионное упрочнение; $\Delta\sigma_s$ – упрочнение границами зерен и субзерен, или зернограницное упрочнение.

В случае феррито-перлитных сталей добавляется упрочнение за счет присутствия перлита в структуре.

Напряжение трения решетки

Напряжение трения решетки, или напряжение Пайерлса – Набарро, определяется свойствами решетки и сопоставимо с напряжением, которое должно быть преодолено дислокациями при движении их в очень крупных зернах, или, что более точно, с пределом

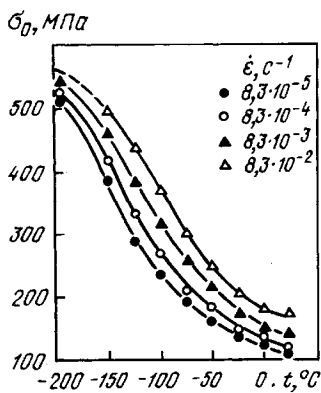


Рис. 4.13. Зависимость напряжения трения σ_0 от температуры испытания и скорости деформации для стали 10

текучести монокристаллов чистых металлов. Напряжение трения возрастает с понижением температуры и увеличением скорости деформации (рис. 4.13). Ниже комнатной температуры повышение трения происходит вначале медленно, а затем более резко. При очень низкой температуре подъем σ_0 снова замедляется, поскольку σ_0 приближается к своему максимальному значению.

При температуре выше комнатной напряжение трения сохраняет значения, не зависящие от температуры.

Экспериментально найденные значения σ_0 при комнатной температуре для α -железа особо высокой чистоты [$< 10^{-7} \% (C + N)$] составляют 18–21 МПа. Примеси внедрения и дефекты кристаллического строения оказывают существенное влияние на σ_0 . Учитывая присутствие примесей внедрения в количестве $[C + N] = 10^{-2} \%$ и дефектов строения, σ_0 технически чистого железа составляет около 30 МПа, а для сплавов на основе никеля и легированных аустенитных сталей 60–70 МПа.

Твердорастворное упрочнение

Твердорастворное упрочнение $\Delta\sigma_{т.р.}$ обычно связывают в первую очередь с различием атомных диаметров растворителя и легирующих элементов. Атомы легирующих элементов, располагаясь вокруг покоящихся дислокаций, могут осуществлять их закрепление или оказывать сопротивление перемещению дислокаций, затрудняя их движение. Оба эффекта требуют повышения напряжения для пластической деформации. Закрепление дислокаций обуславливает появление площадки текучести на диаграмме растяжения. Сопротивление движению дислокаций не изменяет форму кривой деформации, но сдвигает ее к более высоким значениям напряжений при равной деформации.

В разбавленных твердых растворах, к которым относится большинство сталей, может быть принята линейная зависимость упрочнения от концентрации легирующих элементов (рис. 4.14, 4.15). Твердорастворное упрочнение особенно эффективно при введении элементов внедрения. Такое действие углерода и азота объясняется асимметричным искажением кристаллической решетки и сильным взаимодействием атомов этих элементов с дислокациями,

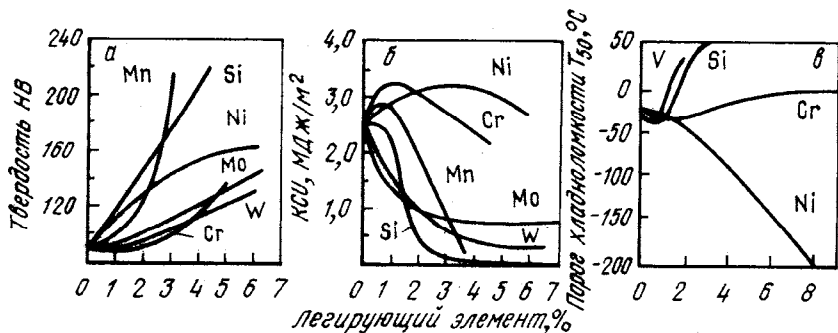


Рис. 4.14. Влияние легирующих элементов на свойства медленно охлажденного (нормализованного) феррита и порога хладноломкости:

а – твердость; б – ударная вязкость; в – порог хладноломкости (по А. П. Гуляеву)

обусловленным осаждением на них растворенных атомов. При образовании твердых растворов внедрения эффект упрочнения в 10–100 раз превышает упрочнение в твердых растворах замещения.

Основными легирующими элементами, целиком входящими в состав феррита и определяющими его твердорастворное упрочнение, являются некарбидообразующие элементы Si, Ni, Cu, слабый карбидообразователь Mn, который не образует самостоятельных карбидов, а также в небольших количествах (до 0,02 %) [C + N]. Такие карбидообразующие элементы, как Nb, V, Ti, находятся в связанном состоянии в специальных карбидах, Al полностью связан либо в нитридах, либо в неметаллических включениях, Cr и Mo распределены между карбидами и ферритом, но их влияние на упрочнение феррита невелико вследствие их малой концентрации.

Твердые растворы могут оказывать влияние на действие других механизмов упрочнения. В результате термической обработки они могут способствовать дисперсионному твердению с выделением частиц второй фазы. Раство-

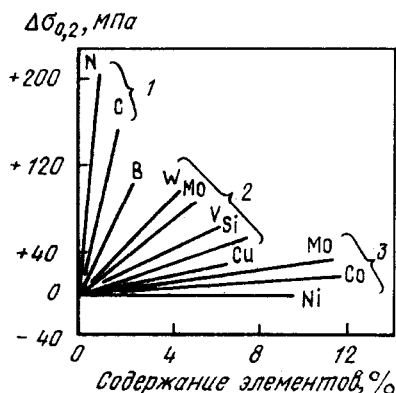


Рис. 4.15. Влияние содержания легирующих элементов на упрочнение аустенита:

1 – элементы, образующие твердые растворы внедрения; 2 – ферритообразующие элементы, растворяющиеся по типу замещения; 3 – аустенитообразующие элементы, растворяющиеся по типу замещения

ренные легирующие элементы могут снижать температуру превращений стали, что, в свою очередь, меняет структуру, размер зерен и плотность дислокаций. Связь твердорастворного упрочнения с другими механизмами затрудняет точное количественное определение его вклада в прочность металла.

Твердорастворное упрочнение оказывает отрицательное влияние на пластичность и вязкость стали. При этом растворы внедрения обладают худшими пластическими свойствами, чем растворы замещения. Из рис. 4.14 видно, что все легирующие элементы повышают твердость феррита. При этом Cr и особенно Ni почти не уменьшают вязкость стали. Никель наиболее сильно снижает порог хладноломкости. Кроме того, Ni, Cr, Mn и некоторые другие элементы, хорошо растворимые в аустените, повышают его устойчивость при охлаждении, тем самым увеличивая прокаливаемость стали. Наиболее эффективно увеличивают прокаливаемость Ni и Cr при одновременном введении в сталь, т. е. при комплексном легировании.

Возможность достижения высокой прочности, пластичности, вязкости и прокаливаемости делает Ni и Cr важнейшими легирующими элементами в высоко- и среднелегированных сталях.

Влияние легирующих элементов на свойства аустенитных коррозионностойких сталей отличается от их влияния на свойства сталей на ферритной основе (рис. 4.15). Это связано с их влиянием на энергию дефектов упаковки. Снижение энергии дефектов упаковки при легировании стабилизирующими феррит элементами, такими как Si, Mo, V, Cr и другими, подавляет поперечное скольжение и соответственно снижает пластичность. Легирование никелем и медью, наоборот, приводит к увеличению энергии дефектов упаковки и пластичности. При оптимальном подборе состава твердого раствора аустенитных сталей может быть достигнута свойственная таким сталям высокая пластичность.

Дислокационное упрочнение

Упрочнение металлов при пластической деформации, или дислокационное упрочнение $\Delta\sigma_d$, обусловлено образованием новых дислокаций и увеличением их плотности. Это приводит к тому, что перемещению дислокаций начинают препятствовать сами же дислокации. По словам Коттрелла, такой эффект легко понять, если представить себе крупный железнодорожный узел, пропускная способность которого в определенном направлении уменьшается при интенсификации движения по всем остальным направлениям. Упрочнение связано с плотностью дислокаций следующим выражением:

$$\Delta\sigma_d = K\sqrt{\rho},$$

где ρ – плотность дислокаций, K – постоянная, включающая в себя модуль сдвига, вектор Бюргерса и зависящая от характера распределения и взаимодействия дислокаций в конкретном сплаве.

Величина коэффициента K для сталей с ферритной основой в 1,5–2,5 раза меньше, чем для аустенитных сталей. Поэтому аустенитные стали в результате пластической деформации при одинаковой плотности дислокаций получают значительно большее упрочнение по сравнению с ферритными сталями.

В феррито-перлитных сталях при обычной плотности дислокаций $\rho = 10^9 \text{ см}^{-2}$ дислокационное упрочнение невелико и по некоторым данным $\Delta\sigma_d$ не превышает 30 МПа. Существенный рост плотности дислокаций (до $\rho = 10^{12} \text{ см}^{-2}$) приводит к критической концентрации напряжений в ОЦК решетке и вероятному образованию трещин и разрушению.

Если для феррито-перлитных сталей компонента дислокационного упрочнения невелика и ею можно пренебречь, то в случае аустенитных сталей даже при той же плотности дислокаций ее вклад значительно выше, а при больших значениях ρ – тем более.

Дислокационное упрочнение, как правило, отрицательно влияет на пластические и вязкие характеристики стали. Увеличение плотности дислокаций снижает пластичность при растяжении, уменьшает ударную вязкость и повышает критическую температуру вязко-хрупкого перехода, что часто нежелательно. Равномерно распределенные дислокации оказывают менее вредное действие на ударную вязкость, чем их скопления.

Предварительная деформация может не только повышать, но и снижать прочность. При последующем нагружении в противоположном направлении пластическое течение возникает при более низком напряжении – *эффект Баушингера*. Эффект Баушингера объясняется тем, что в результате предварительной деформации в материале создаются поля внутренних напряжений, которые накладываются на приложенное напряжение и облегчают течение при приложении нагрузки в противоположном направлении.

Упрочнение дисперсными выделениями

Принято считать, что упрочнение дисперсными частицами, или дисперсионное упрочнение $\Delta\sigma_{д.у.}$, имеет наибольшее значение для цветных металлов, в частности для дуралюминов, сплавов на основе кобальта, никеля, меди. Однако в последние годы разработаны новые сплавы на основе железа, прочность которых в значительной мере определяется дисперсионным твердением. Широкое применение нашли микрولهгированные конструкционные стали и мартенситно-стареющие стали. Микрولهгированные конструк-

ционные стали содержат небольшие количества Ti, V, Zr, Nb, которые образуют с углеродом и азотом твердые дисперсные частицы карбонитридов. Растворенный в железе алюминий образует с азотом твердые частицы AlN.

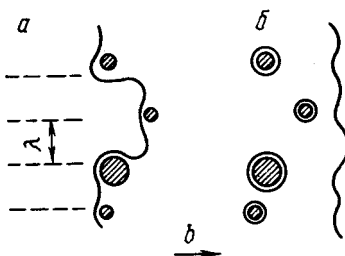
Состав мартенситно-стареющих сталей подобран таким образом, что при старении в безуглеродистой мартенситной матрице образуются твердые интерметаллидные соединения типа Ni_3Ti , FeAl и др., способствующие упрочнению.

Частицы второй фазы действуют как препятствия движению дислокаций в кристаллической решетке. Различают два вида выделений. К первому относятся мелкодисперсные выделения, сохраняющие связь с матрицей, – когерентные или частично когерентные частицы, которые перерезаются дислокациями (перерезаемые частицы). Для движения дислокаций в этом случае требуется дополнительное усилие, необходимое для прохода сквозь области с разной энергией дефектов упаковки.

Потеря когерентности и идеального сопряжения решеток матрица – выделение приводит к изменению характера движения дислокаций. Некогерентные выделения образуются на более поздних стадиях распада твердого раствора, они обычно крупнее когерентных и характеризуются большей жесткостью и большими расстояниями между собой, значительно превышающими их диаметр. Дислокации под действием приложенного напряжения выгибаются между частицами и проходят дальше, оставляя кольца дислокаций вокруг частиц (рис. 4.16).

Наибольшее упрочнение при сохранении вязкости, пластичности и конструктивной прочности достигается при условии достаточно высокой дисперсности частиц и их некогерентности с матрицей. Модуль сдвига частиц более чем в 2 раза больше модуля сдвига матрицы. Дислокации не перерезают и не деформируют частицы, а огибают некогерентные выделения с увеличением уровня напряжения (механизм огибания Орована). Чем меньше расстояние между дисперсными частицами, тем выше упрочнение.

Механизм упрочнения феррито-перлитных сталей обусловлен тем, что деформация начинается в феррите, а перлитные колонии



препятствуют движению дислокаций. Чем больше перлитной составляющей, чем выше ее дисперсность и меньше

Рис. 4.16. Схема огибания частиц дислокацией по механизму Орована:

а – прогиб дислокационной линии между частицами; б – дислокационные петли вокруг частиц после обхода дислокацией частиц

расстояние между отдельными пластинками цементита, тем выше степень упрочнения.

Однако, увеличивая прочность, перлит резко отрицательно влияет на ударную вязкость и повышает температуру вязко-хрупкого перехода.

Зернограничное упрочнение

Уменьшение размеров зерен способствует росту предела текучести. Движущиеся дислокации не могут пройти через границы зерен, и передача деформации происходит методом эстафеты – путем возбуждения дислокационных источников, расположенных по другую сторону границ.

Влияние величины зерна на предел текучести может быть описано уравнением Холла – Петча:

$$\sigma_t = \sigma_0 + kd^{-1/2},$$

где σ_0 – напряжение трения решетки; k – коэффициент, величина которого численно определяет сопротивление границ зерен данного металла движению дислокаций; d – средний размер зерен.

Кроме того, необходимо учитывать, что зерно – это не монолитный кристалл, построенный из строго параллельных атомных слоев. Зерно состоит из отдельных блоков, кристаллографические плоскости в которых повернуты одна относительно другой на небольшой угол (порядка нескольких угловых минут). Такое строение зерна называют *мозаичной структурой*, а составляющие ее блоки – *блоками мозаики*. Блоки могут быть объединены в более крупные агрегаты – фрагменты, которые разориентированы один относительно другого на угол в несколько градусов. Образование малоугловых субграниц внутри зерна может приводить к дополнительному упрочнению.

Коэффициент k для аустенитных сталей имеет примерно вдвое меньшую величину, чем для феррито-перлитных сталей. Кроме того, благодаря фазовой перекристаллизации стали с ферритной основой имеют значительно меньший размер зерен. Диаметр зерна сталей на основе феррита после фазовой перекристаллизации составляет 10–30 мкм, а в аустенитных сталях 70–100 мкм. Вследствие этих факторов в аустенитных сталях эффект зернограничного упрочнения значительно ниже, чем в сталях на основе α -железа.

Размеры ферритных зерен зависят от размеров исходных аустенитных зерен и присутствия карбонитридных фаз. При переходе через критическую точку A_{c3} эти фазы служат зародышами новых аустенитных зерен, а при дальнейшем нагреве тормозят их рост. При охлаждении и ($\gamma \rightarrow \alpha$)-превращении они же служат цен-

трами образования новых зерен феррита. Таким образом, присутствие дисперсных частиц способствует измельчению ферритных зерен и вносит дополнительный вклад в зернограницное упрочнение.

Поэтому образование карбонитридных дисперсных фаз при микролегировании V, Nb, Zr, Ti одновременно способствует как дисперсионному, так и зернограницному упрочнению.

Уникальной особенностью зернограницного упрочнения является то, что при реализации этого механизма одновременно с увеличением прочности происходит увеличение вязкости и пластичности стали. С измельчением зерна снижается температура вязкохрупкого перехода и повышается сопротивление хрупкому разрушению.

Таким образом, основными факторами упрочнения сталей с феррито-перлитной структурой являются зернограницное (вклад 30–40 %), твердорастворное (25–40 %) и дисперсионное (25–30 %) упрочнение.

Г л а в а 5

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ (ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ) СПЛАВОВ

5.1. УСЛОВИЯ И МЕТОДИКА ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

При изменении концентрации компонентов в сплавах, а также в процессе их охлаждения или нагрева (при условии постоянного внешнего давления) в этих сплавах происходят существенные фазовые и структурные изменения, которые можно наглядно проследить с помощью диаграмм состояния, представляющих собой графическое изображение состояния сплавов. Так как диаграммы строятся для равновесного состояния сплавов (стабильное состояние, характеризующееся минимумом свободной энергии системы), то они также называются диаграммами фазового равновесия и характеризуют те равновесные фазы, которые существуют при данных условиях (концентрация, температура и давление). Равновесное состояние может быть достигнуто только при *очень малых* скоростях охлаждения (при отсутствии переохлаждения) или при *длительном* нагреве, которые в действительности очень трудно реализовать. Поэтому, хотя фактически диаграммы состояния представляют собой теоретический вариант, на практике они используются для получения представлений о превращениях в сплавах при малых скоростях охлаждения или нагрева.

В большинстве же случаев сплавы находятся в неравновесном (метастабильном) состоянии, т. е. в таком состоянии, из которого под влиянием длительного действия внешних факторов они будут переходить в более устойчивое равновесное состояние с соответствующими фазовыми переходами. Диаграммы состояния позволяют с определенной степенью погрешности прогнозировать фазовый состав и структуру сплавов в реальном (метастабильном) состоянии.

Общие закономерности сосуществования равновесных фаз, отвечающие состоянию, представленному на диаграммах состояния, определяются *правилом фаз* (см. разд. 4.1).

Диаграммы состояния обычно строят экспериментально. Для их построения используют термический метод, с помощью которого получают кривые затвердевания и охлаждения сплавов. По остановкам и перегибам на этих кривых, обусловленных тепловыми эффектами превращений, определяются температуры самих превращений. Точки перегиба или остановки на кривых охлаждения называются *критическими точками*. Они соответствуют температурам, при которых в сплавах начинают протекать или заканчиваются какие-либо превращения.

С помощью диаграмм состояния определяют температуру плавления и полиморфных превращений в сплавах, сколько фаз и какие фазы имеются в сплаве данного состава при данной температуре, а также количественное соотношение этих фаз в сплаве и их состав (содержание компонентов).

Дополнительно к термическому методу для изучения превращений в твердом состоянии привлекается исследование микроструктуры с использованием оптического и электронного микроскопов, рентгеноструктурный анализ, изучение физических свойств сплавов и т. д. Данные, полученные различными методами, используются для построения диаграмм состояния.

Для описания превращений в сплавах в условиях реальных скоростей охлаждения необходимо помимо равновесной диаграммы состояния знать *кинетику* процессов кристаллизации и превращений в твердом состоянии.

Поскольку в зависимости от числа компонентов сплавы могут быть двойными (двухкомпонентными), тройными (трехкомпонентными) и т. д., то соответственно диаграммы состояния строятся в системе двух координат – температура и концентрация (диаграммы состояния двойных сплавов), трех координат – температура и две оси концентрации (диаграммы состояния тройных сплавов). Для более сложных систем обычно строятся пространственные диаграммы с некоторым упрощением либо сечения этих диаграмм по температурной или концентрационной оси.

В двойных сплавах по вертикали диаграммы состояния откладывается температура, а по горизонтали – концентрация компонентов. Каждая точка на оси абсцисс соответствует определенному содержанию одного и другого компонента с учетом того, что общее содержание компонентов в каждой точке этой оси соответствует 100 %. Поэтому по мере увеличения количества одного компонента сплава должно снижаться содержание в сплаве другого компонента.

Вид диаграммы состояния определяется характером взаимодействий, которые имеют место между компонентами сплавов в *жидком* и *твердом* состоянии. Во всех рассматриваемых далее случаях предполагается, что между компонентами сплава в жидком состоянии существует неограниченная растворимость, т. е. они образуют однородный жидкий раствор, который в дальнейшем будет обозначаться буквой Ж (L). В твердом состоянии компоненты могут образовывать механические смеси из чистых компонентов, неограниченные твердые растворы, ограниченные твердые растворы, устойчивые химические соединения, неустойчивые химические соединения, а также испытывать полиморфные превращения. Поэтому принято рассматривать следующие базовые типы диаграмм состояния.

5.2. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

Диаграмма состояния сплавов, образующих механические смеси из чистых компонентов (I рода)

И с х о д н ы е д а н н ы е: оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, а в твердом состоянии нерастворимы и не образуют химических соединений.

К о м п о н е н т ы: химические элементы А, В ($K = 2$).

Ф а з ы: жидкость Ж, кристаллы А, В ($\Phi = 3$).

Примером диаграмм этого типа является диаграмма состояния сплавов системы Pb–Sb. Диаграмма Pb–Sb строится на основе использования кривых охлаждения, полученных методом термического анализа (рис. 5.1).

Система сплавов Pb–Sb включает в себя составы со 100 % Pb и 0 % Sb, т. е. чистый свинец, и со 100 % Sb и 0 % Pb, т. е. чистую сурьму. Кривые охлаждения для этих чистых металлов имеют по одному горизонтальному участку, характеризующему температуру кристаллизации: соответственно для свинца 327 °C и для сурьмы 631 °C. На диаграмме состояния эти температуры находятся на осях ординат, где содержатся соответственно чистый свинец и чистая сурьма. Структура чистых металлов представляет собой однородные зерна.

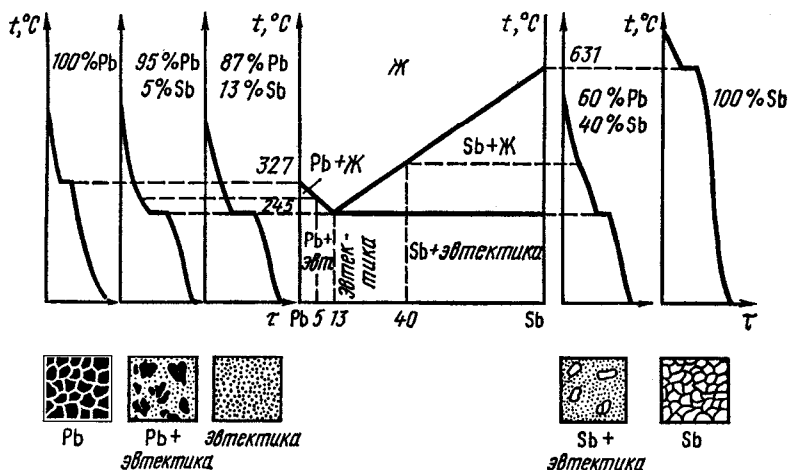


Рис. 5.1. Диаграмма состояния, кривые охлаждения и схемы структур сплавов системы Pb–Sb при полном охлаждении до комнатной температуры

Сплав, содержащий 13 % Sb и 87 % Pb, также имеет один горизонтальный участок, т. е. одну критическую точку (245 °C) – температуру затвердевания этого сплава. Этот сплав характеризуется тем, что в нем происходит одновременная кристаллизация из жидкой фазы кристаллов Pb и Sb (в общем случае компонентов А и В) с образованием механической смеси. Такая механическая смесь двух (или более) видов кристаллов, одновременно кристаллизующихся из жидкости, называется *эвтектикой*. Сам сплав с 13 % Sb и 87 % Pb является эвтектическим, а его микроструктура представляет собой попеременно чередующиеся выделения сурьмы в свинцовой основе (рис. 5.1). Принято эвтектическую реакцию записывать так: Ж → Pb + Sb, или в общем виде Ж → А + В.

Кристаллизация любого сплава, имеющего $0\% < \text{Sb} < 13\%$, начинается с выделения кристаллов Pb. Эти сплавы затвердевают в интервале температур, и на кривых охлаждения имеются две критические точки, соответствующие началу и концу затвердевания (например, сплав с 5 % Sb, рис. 5.1). Все они называются *доэвтектическими сплавами*, претерпевают эвтектическое превращение при охлаждении ниже температуры 245 °C и имеют после окончательного охлаждения структуру Pb + Э (Pb + Sb), рис. 5.1. В этой структуре имеется две структурные составляющие: кристаллы Pb и эвтектика Э (Pb + Sb), которые получают на базе двух фаз: кристаллов Pb и кристаллов Sb.

Кристаллизация любого сплава с концентрацией $100\% > \text{Sb} > 13\%$ начинается с выделения кристаллов Sb. Эти сплавы также

затвердевают в интервале температур – начала и конца затвердевания (например, сплав с 40 % Sb, рис. 5.1). При охлаждении ниже температуры 245 °C в них протекает эвтектическое превращение. Эти сплавы называются *заэвтектическими* и имеют после охлаждения окончательную структуру Sb + Э(Pb + Sb), рис. 5.1. Структура заэвтектических сплавов также является двухфазной (кристаллы Sb и Pb) и состоит из двух структурных составляющих: кристаллов Sb и эвтектики Э(Pb + Sb).

На диаграмме можно выделить три характерные зоны: область, где существует только жидкая фаза, – выше системы линий, ограниченной точками: температура 327 °C – эвтектическая точка 245 °C – температура 631 °C; область, где существует только твердая фаза (кристаллы Pb и Sb), – ниже эвтектической линии (вся горизонтальная линия на уровне температуры 245 °C с концами в месте ее пересечений с ординатами со 100 % Pb и 100 % Sb); область, где одновременно сосуществует жидкая и твердая фаза (область с жидко-твердой фазой) – между линиями, ограничивающими соответственно жидкое и твердое состояние сплавов.

Линия, ограничивающая на диаграмме область жидкой фазы сплавов, называется *линией ликвидус*. Линия, ограничивающая область полностью затвердевшего сплава от остальной области на диаграмме состояний, называется *линией солидус*.

Диаграмма состояния сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (II рода)

Исходные данные: оба компонента неограниченно растворимы в твердом и жидком состоянии и не образуют химических соединений.

Компоненты: химические элементы A, B ($K = 2$).

Фазы: жидкость Ж, кристаллы твердого раствора α ($\Phi = 2$).

Примером сплавов с такими диаграммами состояния являются сплавы системы Cu–Ni.

Если два компонента (A и B) неограниченно растворяются в жидком и твердом состоянии, то они не могут при затвердевании образовывать собственных кристаллов во всех сплавах на базе этих компонентов. Соответственно при кристаллизации в этих сплавах будут выделяться кристаллы α -твердого раствора, а следовательно, максимальное число фаз в этих сплавах равняется двум (жидкость и α -твердый раствор). В этом случае в соответствии с правилом фаз кристаллизация всех сплавов будет протекать только в интервале температур (кристаллизация при постоянной температуре у сплавов возможна только при наличии трех фаз) и, соответственно, на диаграмме состояния отсутствует горизонтальная линия, а присутствуют только наклонные кривые (рис. 5.2).

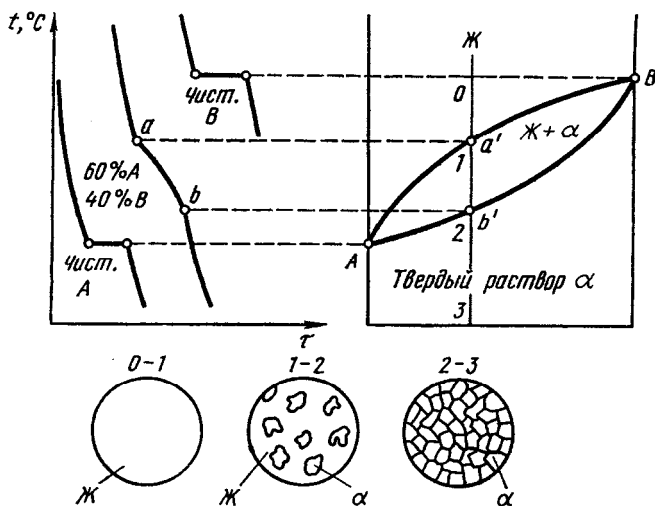


Рис. 5.2. Диаграмма состояния, кривые охлаждения и схемы типовых структур сплавов с неограниченной растворимостью в твердом состоянии

На диаграмме (рис. 5.2) присутствуют три области: область выше линии $Aa'B$ – жидкость; область между линиями $Aa'B$ и $Ab'B$ – жидкость и твердый раствор. Ниже линии $Ab'B$ – область твердого раствора. Линия $Aa'B$ является линией ликвидус, а линия $Ab'B$ – линией солидус.

Кристаллизация любого сплава начинается выпадением из жидкого расплава отдельных кристаллов твердого раствора α (например, в точке a' , рис. 5.2) и заканчивается полным затвердеванием твердого раствора (например, в точке b' , рис. 5.2). Но так как в интервале кристаллизации (например, между точками a' и b' , рис. 5.2) сплавы находятся в двухфазном состоянии ($Ж + \alpha$), то при понижении температуры должно изменяться соотношение количества жидкой и твердой фазы в двухфазной области – количество жидкости уменьшается, а количество α -твердого раствора растет. Кроме того, при понижении температуры будут меняться также составы жидкой и твердой фаз. Для определения относительного количества каждой фазы и состава фаз на диаграммах состояния любого типа, пользуются *правилом отрезков* (правилом рычага), основные положения которого формулируются следующим образом. Чтобы определить концентрации компонентов в двухфазной области, через интересующую нас точку, характеризующую состояние сплава (состав сплава и его температуру), проводится горизонтальная линия до пересечения с линиями, огра-

ничивающими двухфазную область. Проекция точек пересечения на ось концентраций покажут состав жидкой и твердой фаз.

Чтобы определить количественное соотношение жидкой и твердой фаз, необходимо составить обратно пропорциональную зависимость между их количеством и отрезками горизонтальной линии, образованными между точкой, характеризующей состояние сплава, и точками, определяющими состав жидкой и твердой фаз.

Рассмотрим на примере двух типов диаграмм (рис. 5.3), как с помощью правила отрезков можно определить количество и состав фаз, например, для состояния, соответствующего точке k .

Для определения соотношения фаз и их состава через точку k проводим горизонтальную линию до пересечения с линиями, ограничивающими двухфазную область на диаграмме (точки l и s , рис. 5.3, *а*, *б*). Проекция точек пересечения на ось концентраций показывают состав жидкой фазы (точка l' – проекция точки l , лежащей на линии ликвидус) и твердой фазы (точка s' – проекция точки s , соответствующей на рис. 5.3, *а* концентрации 100 % Sb и лежащей на линии солидус на рис. 5.3, *б*). В соответствии с правилом рычага отрезки горизонтальной линии между точкой k и точками, определяющими составы фаз, обратно пропорциональны количествам этих фаз, т. е. можно записать:

$$Q_s \cdot sk = Q_l \cdot lk; \quad Q_s/Q_l = lk/sk,$$

где Q_s , Q_l – количество твердой и жидкой фаз соответственно.

Для определения отношения какой-либо фазы (твердой или жидкой) ко всему количеству сплава Q_{s+l} используются выражения:

$$Q_s/Q_{s+l} = lk/sl; \quad Q_s = Q_{s+l} \cdot lk/sl,$$

где sl – вся длина горизонтальной линии.

Правило отрезков может использоваться не только для изучения процесса кристаллизации сплавов, но и для рассмотрения процессов, происходящих в твердом состоянии. Оно применимо ко всем двухфазным сплавам независимо от их агрегатного состояния.

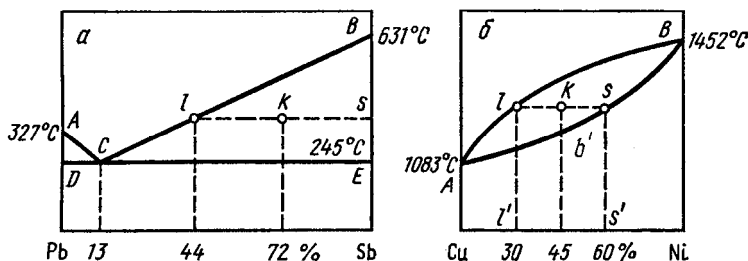


Рис. 5.3. Применение правила отрезков для сплавов, образующих механические смеси (*а*) и твердые растворы (*б*)

Если вернуться к рассмотрению диаграммы состояния с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (рис. 5.2), то следует обратить внимание на то, что во всем интервале кристаллизации (например, от точки a' до b') из жидкого сплава с концентрацией компонентов, отвечающей точке k (45 % Cu + 55 % Ni) (рис. 5.3), происходит постоянное выделение новых кристаллов. Причем состав первых кристаллов определяется проекцией точки s , лежащей на линии солидус. Заканчивается выделение новых кристаллов сплава k в точке b' , когда затвердевает последняя капля жидкости, имеющая состав, определяемый проекцией точки l , лежащей на линии ликвидус.

Отсюда следует, что при охлаждении сплава в интервале кристаллизации состав жидкой фазы в соответствии с правилом отрезков меняется по линии ликвидус, а твердой фазы – по линии солидус.

Диаграмма состояния сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (III рода)

Диаграмма с эвтектическим превращением

Исходные данные: оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, ограниченно растворимы в твердом состоянии и не образуют химических соединений.

Компоненты: химические элементы А, В ($K = 2$).

Фазы: жидкость Ж, твердые растворы α (раствор компонента А в В) и β (раствор компонента В в А) ($\Phi = 3$).

Этот тип диаграмм очень важен в практическом отношении, так как часто представлен в составе сложных диаграмм широко распространенных промышленных сплавов, например сплавов систем Fe–C, Al–Cu и др.

В рассматриваемой системе ограниченная растворимость компонентов в твердом состоянии может не меняться с изменением температуры, а может и меняться. Оба рассматриваемых случая представлены на рис. 5.4 (соответственно линии EN и DF). В итоге имеем диаграмму состояния с двусторонней ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии.

На этой диаграмме линия GCH – линия ликвидус, выше которой все сплавы имеют однородный жидкий раствор. Линия $GEDH$ – линия солидус, ниже которой в сплавах отсутствует жидкая фаза.

В рассматриваемой системе компоненты А и В не могут при затвердевании образовывать собственных кристаллов, так как они между собой образуют твердые растворы α и β в тех областях диаграммы, которые расположены соответственно слева от вертикали

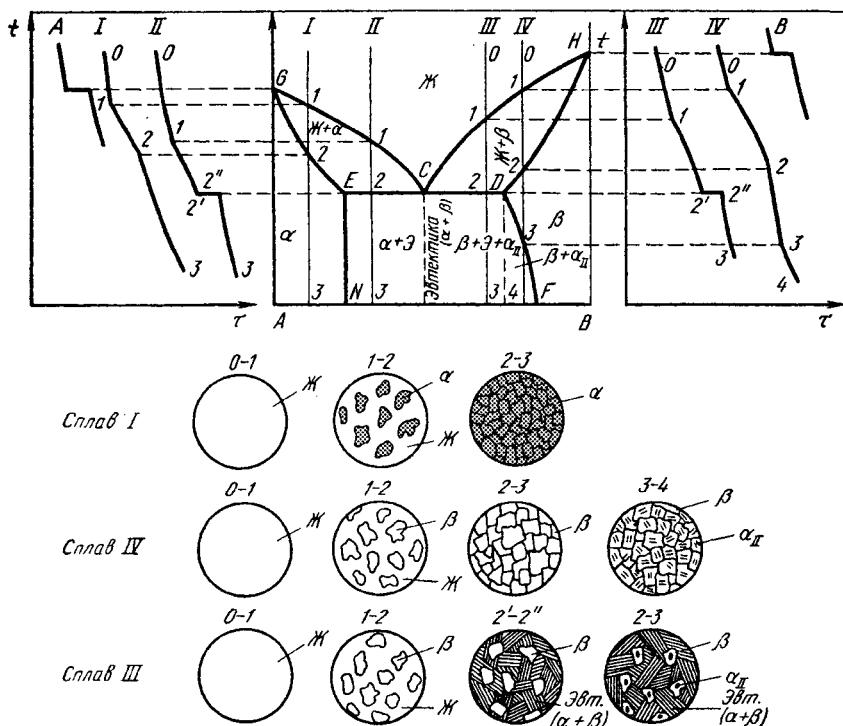


Рис. 5.4. Диаграмма состояния, кривые охлаждения и схемы образования структур сплавов с ограниченной растворимостью в твердом состоянии и с эвтектическим превращением

EN и справа от линии DF . В этих областях все сплавы кристаллизуются в интервале между ликвидусом и солидусом, так же, как этот процесс проходит в любом сплаве на диаграммах состояния II рода (см. разд. 5.2). Соответственно в области, лежащей слева от линии EN при кристаллизации из жидкости начинают выделяться кристаллы твердого раствора α (например, для сплава I в точке 1). В интервале кристаллизации сплавы имеют двухфазную структуру $\text{Ж} + \alpha$. После завершения кристаллизации и вплоть до окончательного охлаждения все эти сплавы имеют структуру однородного твердого раствора α . Аналогичная ситуация имеет место у всех сплавов, расположенных правее точки F , с той лишь разницей, что вместо α -твердого раствора у них выделяются кристаллы β -твердого раствора.

У сплавов, расположенных в интервале между точкой F и проекцией точки D , первичная кристаллизация в интервале между

ликвидусом и солидусом протекает аналогично ранее описанной. При этом эти сплавы после завершения кристаллизации вплоть до пересечения с линией DF имеют однородную структуру β -твердого раствора (например, сплав IV в интервале между точками 2 и 3). При дальнейшем же охлаждении этих сплавов (например, сплава IV ниже точки 3) вплоть до полного охлаждения в структуре этих сплавов происходят изменения, связанные с выделением из β -твердого раствора второй фазы α_{II} (например, у сплава IV), причиной появления которой является уменьшение предела растворимости β -твердого раствора при снижении температуры сплава. На это указывает наклонный характер кривой DF . При понижении температуры твердый раствор β становится *пересыщенным* компонентом A , и для приведения системы в равновесие из этого твердого раствора β выделяется избыток растворенного компонента A . Но так как в рассматриваемой системе чистые компоненты не могут существовать как самостоятельные фазы (они должны образовывать твердые растворы), то на базе избыточных кристаллов компонента A образуется сразу же α -твердый раствор, кристаллы которого и выделяются из β -твердого раствора и располагаются в виде мелкодисперсных включений внутри зерен основной фазы (см. рис. 5.4). Такие избыточные кристаллы, выделяющиеся не из жидкости, а из твердой фазы, обозначаются α_{II} (вторичные α кристаллы), а сам процесс выделения новой фазы в твердом состоянии называется *вторичной кристаллизацией*.

Точки E и N характеризуют предельную растворимость компонента B в компоненте A , т. е. предельную растворимость α -твердого раствора при эвтектической и комнатной температурах, а точки D и F – предельную растворимость компонента A в компоненте B , т. е. предельную растворимость β -твердого раствора также при эвтектической и комнатной температурах.

Как видно, предельная растворимость α -твердого раствора не изменяется с понижением температуры (линия EN – вертикальная), а предельная растворимость β -твердого раствора с понижением температуры уменьшается (линия DF – наклонная).

Точки E и D являются границами линии ED , в пределах которой протекает эвтектическое превращение, а точка C – эвтектической точкой. Следовательно, во всех сплавах, расположенных в пределах границ эвтектической линии, будет проходить эвтектическое превращение, аналогичное тому, которое имеет место на диаграммах состояния I рода (см. разд. 5.2) с той лишь разницей, что в данном случае эвтектика состоит не из механической смеси компонентов A и B , а из механической смеси их твердых растворов α и β . В данном случае эти твердые растворы как бы являются компонентами сплавов для той части диаграммы, которая огра-

ничена длиной эвтектической линии. Соответственно, эвтектика в этом случае будет иметь вид: $\mathcal{E}(\alpha + \beta)$, а эвтектическая реакция может быть записана так: $\mathcal{Ж} \rightarrow \alpha_E + \beta_D$. Сплав с концентрацией компонентов А и В, соответствующей проекции точки С, т. е. сплав состава точки С, называется *эвтектическим*.

Все сплавы, расположенные между точками С и Е, называются *доэвтектическими*. Их кристаллизация будет начинаться с выделения кристаллов α -твердого раствора (например, сплава II в точке 1). В интервале кристаллизации (например, между точками 1 и 2) у этих сплавов будет двухфазная структура $\mathcal{Ж} + \alpha$. На линии ЕС (например, в точке 2) в доэвтектических сплавах будет проходить эвтектическая реакция у той части жидкости $\mathcal{Ж}$, которая еще осталась в сплаве на этот момент (ее количество можно определить по правилу отрезков). Поэтому для доэвтектических сплавов правомерно будет записать эвтектическую реакцию в следующем виде: $\alpha + \mathcal{Ж} \rightarrow \alpha + \mathcal{E}(\alpha + \beta)$. Они после окончательного охлаждения будут иметь структуру $\alpha + \mathcal{E}(\alpha + \beta)$.

Все сплавы, расположенные между точками С и D, называются *заэвтектическими*. Их кристаллизация будет начинаться с выделения кристаллов β -твердого раствора (например, у сплава III в точке 1). В интервале кристаллизации (например, у сплава III между точками 1 и 2) эти сплавы имеют двухфазную структуру $\mathcal{Ж} + \beta$. На линии CD у заэвтектических сплавов будет проходить эвтектическая реакция, подобная реакция доэвтектических сплавов, т. е. $\beta + \mathcal{Ж} \rightarrow \beta + \mathcal{E}(\alpha + \beta)$. Но при дальнейшем охлаждении заэвтектических сплавов в их структуре будут проходить последующие превращения, которых не было в доэвтектических сплавах. Причиной этих превращений является наклонный характер линии DF. Как уже было показано ранее, при наклонном характере кривой растворимости компонента А в компоненте В (линия DF) с понижением температуры предельная растворимость А в В становится меньше того количества А, которое в данный момент присутствует в сплаве. Поэтому из твердого раствора β будет выделяться $\alpha_{\text{ц}}$. Следовательно, все заэвтектические сплавы ниже температуры эвтектического превращения (например, сплав III ниже точки 2) будут иметь следующую структуру: $\beta + \mathcal{E}(\alpha + \beta) + \alpha_{\text{ц}}$. Эта структура содержит три структурных составляющих: β , $\mathcal{E}(\alpha + \beta)$ и $\alpha_{\text{ц}}$, но при этом структура является двухфазной: α -фаза и β -фаза.

Диаграмма с перитектическим превращением

Исходные данные: оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, ограниченно – в твердом состоянии, не образуют химических соединений и образуют механические смеси в результате перитектической реакции.

Компоненты: химические элементы А, В ($K = 2$),

Фазы: жидкость Ж, твердые растворы α и β ($\Phi = 3$)

Примером диаграмм этого типа является диаграмма состояний сплавов системы Ag–Pt.

Перитектическим называется такое превращение, при котором жидкая фаза взаимодействует при постоянной температуре с ранее выпавшими кристаллами твердой фазы и при этом образуется новый вид кристаллов.

Диаграмма с перитектическим превращением приведена на рис. 5.5. На этой диаграмме линия ABC является линией ликвидус, линия $APDC$ – линией солидус, линия BD – линией *перитектического превращения*, а точка P – *перитектической точкой*.

Все сплавы, в которых не протекает перитектическая реакция, т. е. сплавы, расположенные слева от точки B и справа от точки D , кристаллизуются в интервале между ликвидусом и солидусом аналогично тому, как протекает этот процесс на диаграммах состояния II рода (см. разд. 5.2).

Для всех сплавов, расположенных в пределах границ перитектической линии (точки B и D), будет проходить перитектическая реакция в виде: $Ж + \beta \rightarrow \alpha$.

Однако процесс кристаллизации сплавов с концентрацией компонентов соответственно в пределах проекции точек B , P и D протекает несколько по-разному.

Так, у сплавов, расположенных между точками P и D , в интервале между линиями ликвидус и солидус (например, у сплава I между точками 1, 2) из жидкости первоначально выделяются кристаллы β -раствора, т. е. эти сплавы имеют двухфазную структуру $Ж + \beta$. Но вследствие того, что у этих сплавов имеется избыток β -фазы по сравнению с тем количеством жидкости, которое

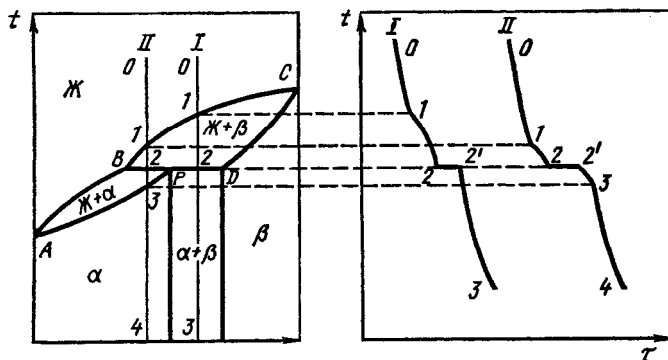


Рис. 5.5. Диаграмма состояния и кривые охлаждения сплавов с перитектикой

необходимо для протекания в полном объеме перитектической реакции ($\text{Ж} + \beta \rightarrow \alpha$), при охлаждении этих сплавов ниже линии перитектического превращения (например, сплава *I* ниже точки 2) в их структуре помимо продуктов перитектической реакции (т. е. кристаллов α -твердого раствора) имеются также ранее выделившиеся из раствора кристаллы β -твердого раствора. При этом, чем ближе состав сплава расположен к точке *P*, тем меньше будет в структуре после перитектической реакции кристаллов β -твердого раствора. Все сплавы, расположенные между точками *P* и *D*, после окончательного охлаждения будут иметь двухфазную структуру α - и β -твердых растворов ($\alpha + \beta$).

Сплав, отвечающий по концентрации компонентов точке *P*, имеет такое соотношение жидкой фазы Ж и твердой β -фазы, при котором после перитектической реакции в структуре сплава содержится только α -фаза, т. е. в полном объеме проходит перитектическое превращение $\text{Ж} + \beta \rightarrow \alpha$.

У сплавов с концентрацией компонентов в интервале между точками *B* и *P*, кристаллизация в интервале между линиями ликвидус и солидус (например, у сплава *II* между точками 1 и 2) протекает также с выделением из жидкости кристаллов β -твердого раствора. Однако у этих сплавов при температуре перитектического превращения имеется избыток жидкой фазы по сравнению с тем количеством, которое необходимо для образования кристаллов α -твердого раствора концентрации, отвечающей точке *P*. Поэтому перитектическое превращение заканчивается исчерпанием β -твердого раствора, а оставшаяся жидкость в интервале между линией перитектики и солидусом (например, у сплава *II* в интервале между точками 2 и 3) кристаллизуется с образованием α -твердого раствора, следовательно, все сплавы, расположенные между точками *B* и *P*, будут после полного охлаждения иметь однородную структуру α -твердого раствора.

Диаграмма состояния сплавов, образующих химические соединения (IV рода)

Исходные данные: оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, нерастворимы в твердом состоянии, но образуют химические соединения.

Компоненты: химические элементы *A* и *B* ($K = 2$).

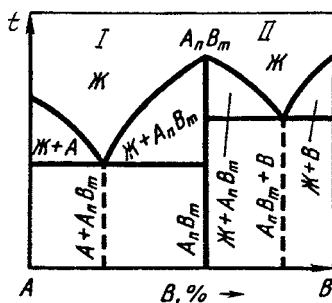
Фазы: жидкость Ж, кристаллы компонентов *A*, *B* или химического соединения A_nB_m ($\Phi = 3$).

Химическое соединение может быть устойчивым, т. е. до расплавления сплава не разлагаться при нагреве. Соответственно неустойчивое химическое соединение при нагреве разлагается.

Рис. 5.6. Диаграмма состояния с устойчивым химическим соединением

Рассмотрим диаграмму состояния с устойчивым химическим соединением. Такая диаграмма изображена на рис. 5.6.

Примером диаграмм этого типа является диаграмма состояния сплавов системы Mg–Ca.



Химическое соединение (например, A_nB_m) характеризуется определенным соотношением компонентов (например, n % компонента А и m % компонента В). На оси концентрации компонентов (ось абсцисс) химическое соединение обозначает точку, из которой выходит вертикальная линия, фактически разбивающая диаграмму на две простые диаграммы, в которых химическое соединение выступает уже в качестве самостоятельного компонента и, соответственно, образует эвтектики с компонентом А по реакции $Ж \rightarrow A + A_nB_m$ (I простая диаграмма) и с компонентом В по реакции $Ж \rightarrow B + A_nB_m$ (II простая диаграмма).

Кристаллизация сплавов в пределах I и II простых диаграмм проходит аналогично кристаллизации сплавов, образующих эвтектику из чистых компонентов (диаграмма I рода). Поэтому после окончательного остывания у эвтектического сплава на I простой диаграмме структура будет состоять только из эвтектики Э($A + A_nB_m$), у эвтектического сплава на II простой диаграмме – из эвтектики Э($B + A_nB_m$); у доэвтектических сплавов соответственно на I простой диаграмме и на II простой диаграмме структура будет иметь вид: $A + Э(A + A_nB_m)$ и $A_nB_m + Э(B + A_nB_m)$; у заэвтектических сплавов на I простой диаграмме – $A_nB_m + Э(A + A_nB_m)$ и у заэвтектических сплавов на II простой диаграмме – $B + Э(B + A_nB_m)$.

Диаграмма состояния сплавов, испытывающих полиморфные превращения

Исходные данные: оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, в твердом состоянии могут образовывать механические смеси, в результате эвтектического или перитектического превращения, а также могут образовывать непрерывные твердые растворы, и, кроме всего перечисленного, хотя бы один из компонентов обладает полиморфизмом.

Компоненты: химические элементы: А, В ($K = 2$).

Фазы: жидкость Ж, твердые растворы α , β ($\Phi = 3$).

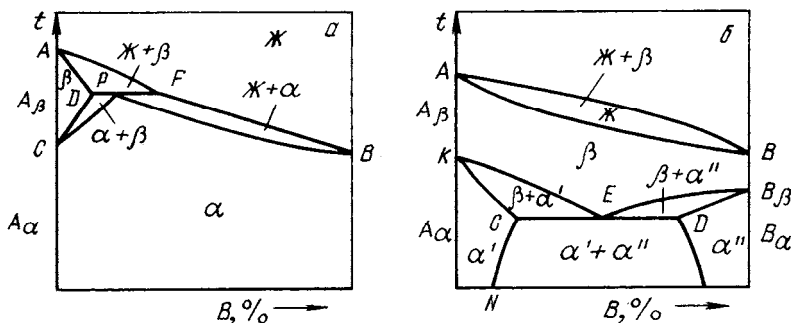


Рис. 5.7. Диаграммы состояний с полиморфными превращениями

При полиморфных превращениях в сплавах происходит перекристаллизация существующих твердых фаз, которая подчиняется тем же закономерностям, что определяют процесс кристаллизации из жидкого состояния.

Если в сплавах один или оба компонента обладают полиморфизмом, то и сами сплавы из этих компонентов претерпевают полиморфные превращения в твердом состоянии. В этом случае диаграммы состояния становятся "многоярусными", причем верхний ярус диаграммы характеризует первичную кристаллизацию из жидкого состояния, а нижняя часть диаграммы – вторичную (перекристаллизацию), т. е. выделение кристаллов новой твердой фазы из твердой первичной фазы, например кристаллов α -твердого раствора из первичного β -твердого раствора с другой кристаллической решеткой (рис. 5.7, а).

В общем случае вид диаграммы рассматриваемого случая зависит от того, какие фазы образуются в сплавах в процессе полиморфных превращений. Всевозможных вариантов может быть много. Но мы рассмотрим два наиболее характерных случая (рис. 5.7, а, б).

В первом случае (рис. 5.7, а) компонент А имеет аллотропические модификации A_α и A_β , которые образуют с компонентом В два твердых раствора α и β .

Кристаллизация сплавов в интервале кристаллизации с учетом перитектического превращения уже была ранее описана. В результате сплавы до температуры, соответствующей точке С (температуры полиморфного превращения), имеют либо однофазную структуру β -твердого раствора, либо двухфазную структуру $\alpha + \beta$ -твердого раствора. В этих сплавах при охлаждении ниже температуры полиморфного превращения проходит полиморфное превращение $\beta \rightarrow \alpha$ с изменением кристаллической решетки.

Во втором случае (рис. 5.7, б) оба компонента испытывают полиморфные превращения, при этом низкотемпературные модификации их ограниченно растворимы друг в друге, а высокотемпературные модификации – неограниченно.

Не останавливаясь на деталях процесса кристаллизации сплавов из жидкого состояния (см. разд. 5.2), отметим, что в нижнем ярусе диаграммы фактически представлена диаграмма *III* рода, т. е. диаграмма с образованием ограниченных твердых растворов и протеканием эвтектического превращения. Однако отличительная черта данного эвтектического превращения состоит в том, что исходной фазой распада является не жидкость Ж, а твердый раствор γ , который при переходе через линию *KCN* распадается на два новых раствора α и β по реакции $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$.

Такое превращение, по сути аналогичное эвтектическому, но происходящее в твердом состоянии, называется *эвтектоидным*, а полученная механическая смесь – *эвтектоидом*. Сплав состава точки *C* называется эвтектоидным. Соответственно, сплавы, расположенные слева от точки *C* (сплав эвтектоидного состава) называются доэвтектоидными, а справа от нее – заэвтектоидными.

Обобщенные сведения по двойным диаграммам состояния

При изучении сложных двойных диаграмм состояния сплавов на базе реальных компонентов (металлов и неметаллов) оказывается не так просто увидеть и выделить в них те типовые варианты диаграмм, которые были рассмотрены ранее (разд. 5.2). Это определяется тем, что такие сложные диаграммы, как правило, являются многоярусными и в них имеется по несколько эвтектических и эвтектоидных превращений, а ограниченные твердые растворы практически всегда изменяют свою растворимость с понижением температуры, причем это имеет место на нескольких ярусах диаграммы.

Для того чтобы несколько облегчить процесс рассмотрения реальных сложных диаграмм состояния, ниже приводятся сведения, позволяющие упростить этот процесс.

1. Присутствие на диаграмме состояния горизонтального изотермического отрезка (или нескольких горизонтальных линий на разных ярусах) свидетельствует о существовании эвтектического (эвтектоидного) или перитектического превращения. При этом, если на диаграмме в пределах границ горизонтального отрезка можно выделить восходящие вверх и под углом друг к другу линии (рис. 5.8), то ниже горизонтальной линии в структуре сплава обязательно присутствует эвтектика (если над горизонтальной линией была жидкая фаза) или эвтектоид (если над горизонтальной

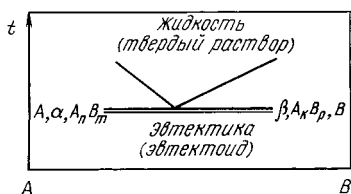


Рис. 5.8. Схема эвтектического или эвтектоидного превращений

линией была твердая фаза). Образующиеся эвтектики или эвтектоиды будут состоять из тех фаз, которые граничат с концами горизонтального отрезка – на рис. 5.8 компоненты A и B, твердые растворы α и β , химические соединения A_kB_p и A_nB_m .

Примеры таких превращений приведены на рис. 5.9.

Если на диаграмме в пределах границ горизонтального отрезка можно выделить нисходящие вниз и под углом друг к другу линии (рис. 5.10), то ниже горизонтальной линии в структуре сплава обязательно присутствует перитектика. В этом случае концы горизонтального отрезка указывают на реагенты перитектической реакции.

2. Дозэвтектические (дозэвтектоидные) и заэвтектические (заэвтектоидные) сплавы после полного охлаждения имеют структуру, состоящую из эвтектики (эвтектоида) и одной или двух избыточных фаз. Одна избыточная фаза присутствует в том случае, когда компоненты сплава либо не образуют никаких твердых растворов, либо образуют ограниченные твердые растворы и их предельная растворимость не уменьшается с понижением температуры (линия предельной растворимости расположена параллельно оси ординат). Причем, если присутствует одна избыточная фаза, то ее легко определить. В доэвтектических (дозэвтектоидных) сплавах это будет фаза, граничащая с левым концом эвтектической (эвтектоидной) линии. В заэвтектических (заэвтектоидных) сплавах – фаза, соответственно граничащая с правым концом эвтектической (эвтектоидной) линии.

При наличии на диаграмме состояния эвтектического и нескольких эвтектоидных превращений, расположенных соответственно на разных ярусах, изложенные выше положения работают в пределах своего яруса, согласно описанным ранее принципам.

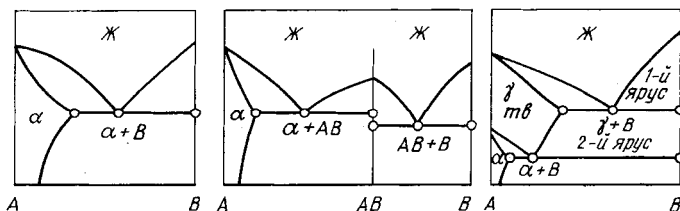
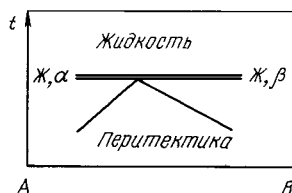


Рис. 5.9. Примеры типовых эвтектических (эвтектоидных) превращений

Рис. 5.10. Схема перитектического превращения



Если на диаграмме состояния присутствуют ограниченные твердые растворы и имеется хотя бы одна наклонная линия (или несколько наклонных линий), исходящая из точки предельной растворимости компонента в твердом растворе, расположенной на границе (границах) горизонтальной линии эвтектического (эвтектоидного) превращения (превращений), то в структуре охлажденных до комнатной температуры доэвтектических (доэвтектоидных) или заэвтектических (заэвтектоидных) сплавов будет присутствовать еще одна избыточная фаза (еще несколько избыточных фаз), появление которой (которых) связано с пересыщением твердого раствора (твердых растворов) при понижении температуры сплавов и неизбежным выделением из этого раствора (из этих растворов) избыточного количества растворенного компонента.

В общем случае состав этой избыточной фазы можно легко определить, если иметь в виду, что это всегда будет фаза, расположенная с противоположного конца линии эвтектического (эвтектоидного) превращения. Эта избыточная фаза обычно обозначается соответствующим индексом (α_{II} , β_{III} и др.), что свидетельствует о ее выделении не при первичной кристаллизации, а при перекристаллизации, т. е. выделении кристаллов новой фазы в твердом состоянии.

При наличии на диаграмме одновременно эвтектического и хотя бы одного эвтектоидного превращения, а также признаков изменения растворимости соответствующих ограниченных твердых растворов в пределах зоны прохождения каждого из этих превращений будет выделяться вторая избыточная фаза, которая нумеруется своим индексом (α_{II} , β_{III} и т. д.). При этом принципы определения состава каждой из избыточных фаз в пределах соответствующего яруса остаются такими же, какие были изложены для одноярусной системы.

3. Для определения на диаграммах состояния количества фаз и структурных составляющих, присутствующих в структуре сплава при конкретной температуре, нужно исходить из следующих положений.

Твердыми фазами являются сами компоненты и химические соединения на их основе в том случае, если не образуются твердые растворы на базе этих компонентов и их химических соединений. При образовании твердых растворов на базе компонентов и их химических соединений фазами являются эти твердые растворы.

Механические смеси из компонентов сплава, их химических соединений или их твердых растворов, образующиеся в результате протекания эвтектической (эвтектоидной) или перитектической реакции фазами не являются, а представляют собой структурные составляющие.

Кроме того, к числу структурных составляющих относятся все фазы (вторичные, третичные и т. д.), появляющиеся в сплавах в процессе их перекристаллизации в твердом состоянии (например, α_{II} , β_{III}).

5.3. НЕРАВНОВЕСНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СПЛАВОВ

Как отмечалось ранее (см. разд. 5.1), диаграммы состояния характеризуют равновесное состояние сплавов, т. е. они описывают структуру сплавов и процессы превращения в сплавах в условиях очень малых скоростей нагревания и охлаждения, при которых успевает пройти диффузия, позволяющая выровнять переменный состав кристаллов твердой фазы, обусловленный различием в температурах затвердевания.

В реальных условиях нагрева и охлаждения диффузия проходить не успевает. В этом случае структура сплавов будет отличаться от равновесной, а состав в пределах каждого кристалла и тем более в разных кристаллах будет различаться и тем сильнее, чем более значительно реальные условия нагрева и охлаждения отличаются от равновесного состояния.

На диаграммах состояния это обстоятельство находит отражение в появлении дополнительных линий, характеризующих неравновесные условия кристаллизации.

Неравновесная кристаллизация

Рассмотрим процесс неравновесной кристаллизации сплавов с неограниченной растворимостью компонентов (рис. 5.11), а также с ограниченной растворимостью и эвтектическим превращением (рис. 5.12).

При равновесной кристаллизации твердого раствора из жидкости выделяются кристаллы твердой фазы, состав которых соответствует определенной точке, лежащей на линии солидус. Например,

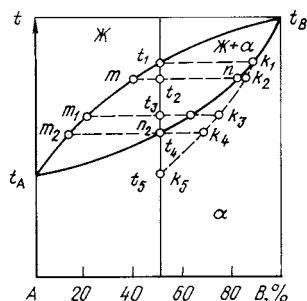
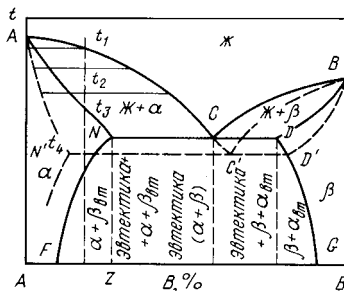


Рис. 5.11. Диаграмма состояния сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии

Рис. 5.12. Диаграмма состояния сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии и с эвтектическим превращением



при температуре t_1 состав кристаллов твердого раствора α , содержащего 50 % компонента В, будет соответствовать точке k_1 ; при температуре t_2 состав кристаллов α -твердого раствора будет соответствовать точке n ; при температуре t_3 – точке n_1 и при температуре t_4 должна полностью завершиться кристаллизация сплава: он будет полностью состоять из кристаллов α -твердого раствора с концентрацией, соответствующей точке n_2 , т. е. с концентрацией, соответствующей среднестатистическому составу сплава (50 % А и 50 % В).

При неравновесной кристаллизации этого же сплава (содержащего 50 % А и 50 % В) при температуре t_1 будут выделяться первые кристаллы α -твердого раствора, концентрация которых также будет соответствовать точке k_1 . Однако при температуре t_2 концентрация образующихся новых кристаллов и концентрация ранее выделившихся при температуре t_1 кристаллов будут различаться. Это обусловлено тем, что при большой скорости охлаждения невозможно путем диффузии компонентов выровнять химический состав кристаллов твердой фазы. Но в указанных условиях процесс кристаллизации можно описать с помощью усредненной концентрации, которая превышает равновесную концентрацию при заданной температуре и поэтому располагается справа от линии солидус.

При неравновесной концентрации при температуре t_4 не происходит полного затвердевания сплава (что наблюдается при кристаллизации в равновесных условиях); при этой температуре в сплаве еще сохраняется определенной количество жидкой фазы – ее количество можно определить из соотношения $n_2 k_4 / (m_2 k_4) \cdot 100$. Выбранный сплав окончательно затвердевает только тогда, когда средний состав α -твердого раствора будет соответствовать среднестатистическому составу этого сплава. Это будет иметь место при температуре t_5 (точка k_5).

Таким образом, в условиях неравновесной кристаллизации сплавы затвердевают ниже равновесной температуры затвердевания. Линия $k_1 - k_5$ называется *неравновесным солидусом*. При определенной скорости охлаждения каждый сплав характеризуется своим неравновесным солидусом.

Так как при кристаллизации твердых растворов образуются кристаллы дендритного типа (см. разд. 1.4), то периферийные слои

кристаллов и межосные пространства, кристаллизующиеся в последнюю очередь, будут заметно различаться по составу, т. е. будут обладать неоднородностью состава внутри отдельных кристаллов. Такое явление носит название *внутрикристаллитной* или *дендритной ликвации*.

Чем больше разность температур между ликвидусом и солиду-сом, тем сильнее расхождение по составу между жидкой и твердой фазами и в тем большей степени проявляется дендритная ликвация в сплаве.

Быстрое охлаждение усиливает проявление дендритной ликвации.

Дендритная ликвация может быть уменьшена при нагреве затвердевших сплавов до высоких температур, обеспечивающих высокоэффективное прохождение диффузии компонентов сплава.

При неравновесной кристаллизации сплавов с ограниченной растворимостью компонентов и с эвтектическим превращением (см. рис. 5.12) в области образования твердых растворов также наблюдается появление неравновесного солидуса, и соответственно в этих сплавах также развивается дендритная ликвация.

У сплавов, расположенных левее точки N (левой границы линии эвтектического превращения), имеющих при равновесной кристаллизации структуру α -твердого раствора, при неравновесной кристаллизации может появиться эвтектика в результате смещения точки N влево – в сторону меньших концентраций компонентов (точка N').

При высоких скоростях охлаждения в процессе кристаллизации может происходить существенное изменение структуры до- и заэвтектических сплавов. В результате заэвтектические сплавы в условиях равновесной кристаллизации становятся эвтектическими и даже доэвтектическими, а образующаяся эвтектика называется в этом случае *квазиэвтектикой*.

Неравновесная перекристаллизация сплавов

В отличие от неравновесной кристаллизации для неравновесной перекристаллизации требуется значительно большее переохлаждение.

Рассмотрим процесс неравновесной перекристаллизации на примере распада твердого раствора при изменении его предельной растворимости с изменением температуры (рис. 5.13).

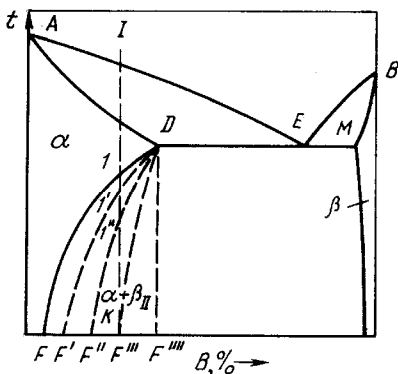
В условиях ускоренного охлаждения сплавов с пересыщенным твердым раствором, (например, сплава I), выделение избыточной фазы будет начинаться при температурах ниже температур, расположенных на равновесной линии предельной растворимости компонентов (линия DF). Чем больше скорость охлаждения, тем

Рис. 5.13. Распад твердого раствора при ускоренном охлаждении сплавов (неравновесная перекристаллизация сплавов)

при более низких температурах относительно равновесной температуры будет проходить выделение избыточной фазы (точки I' или I'' вместо точки I). Соответственно количество кристаллов избыточной фазы будет большим и они будут более мелкими.

При очень быстром охлаждении выделения избыточной фазы может не быть вообще (линии DF''' и DF''''), т. е. произойдет подавление процесса распада твердого раствора.

Таким образом, можно, изменяя скорость охлаждения, регулировать степень распада твердого раствора.



5.4. СВЯЗЬ МЕЖДУ СВОЙСТВАМИ СПЛАВОВ И ТИПОМ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

Между типом диаграмм состояния и свойствами сплавов существует определенная взаимосвязь, и впервые эту связь установил Н. С. Курнаков. В схематичном виде она представлена на рис. 5.14.

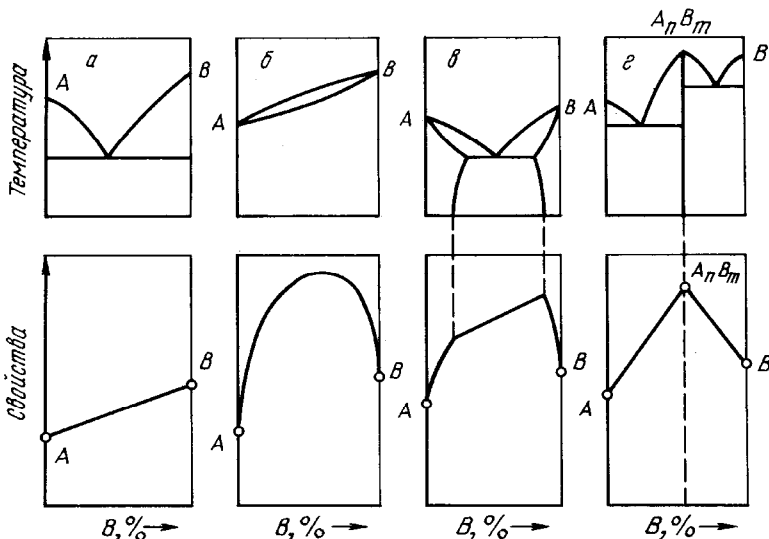


Рис. 5.14. Связь между диаграммами состояния и свойствами сплавов (по Н. С. Курнакову)

У сплавов, кристаллизующихся с образованием эвтектики во всем диапазоне концентраций (диаграммы I рода), свойства изменяются по линейному закону в интервале между свойствами чистых компонентов (рис. 5.14, а).

У сплавов, кристаллизующихся с образованием непрерывных твердых растворов (диаграммы II рода), свойства изменяются по кривой с максимумом, значительно отличающимся от свойств компонентов (рис. 5.14, б).

При образовании ограниченных твердых растворов (диаграммы III рода) свойства сплавов в области однофазных твердых растворов изменяются по криволинейному закону, а в двухфазной области – по прямолинейному закону, причем крайними точками на прямой являются свойства чистых фаз (рис. 5.14, в).

Если при кристаллизации сплавов образуется химическое соединение (диаграммы IV рода), то свойства сплава при концентрации компонентов, соответствующей образованию этого химического соединения, достигают максимума (или минимума) на кривой изменения свойств с соответствующим переломом самой кривой. Точка перелома кривой, соответствующая составу химического соединения, называется *сингулярной точкой* (рис. 5.14, г).

5.5. ПОНЯТИЕ О ДИАГРАММАХ СОСТОЯНИЯ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ

Диаграммы состояния тройных сплавов представляют собой пространственные фигуры, в основании которых располагается равносторонний треугольник (рис. 5.15). Этот треугольник называется *концентрационным*. В вершинах концентрационного треугольника расположены компоненты тройных систем – компоненты А, В, С. На сторонах треугольника откладываются концентрации этих компонентов. Стороны треугольника представляют собой концентрационные оси двойных систем А–В, В–С и С–А. Причем $AB = BC = AC = 100 \%$.

Внутри треугольника каждая точка соответствует строго определенному составу тройных сплавов. В каждом тройном сплаве сумма концентраций трех компонентов является постоянной величиной и равняется 100% ($\% A + \% B + \% C = 100 \%$).

Ю. А. Геллером предложена схема определения концентрации тройного сплава по правилу трех отрезков (рис. 5.16). Для этого через точку *O* проводят линии (например, *Op* и *Or*), параллельные двум сторонам треугольника (например, *AC* и *BC*) с выходом этих линий на третью сторону. Соответственно эта третья сторона (например, *AB*) разделится этими линиями на три части (например, на *Ap*, *pr* и *rB*). При этом длина среднего отрезка (например, *pr*) покажет содержание компонента, расположенного

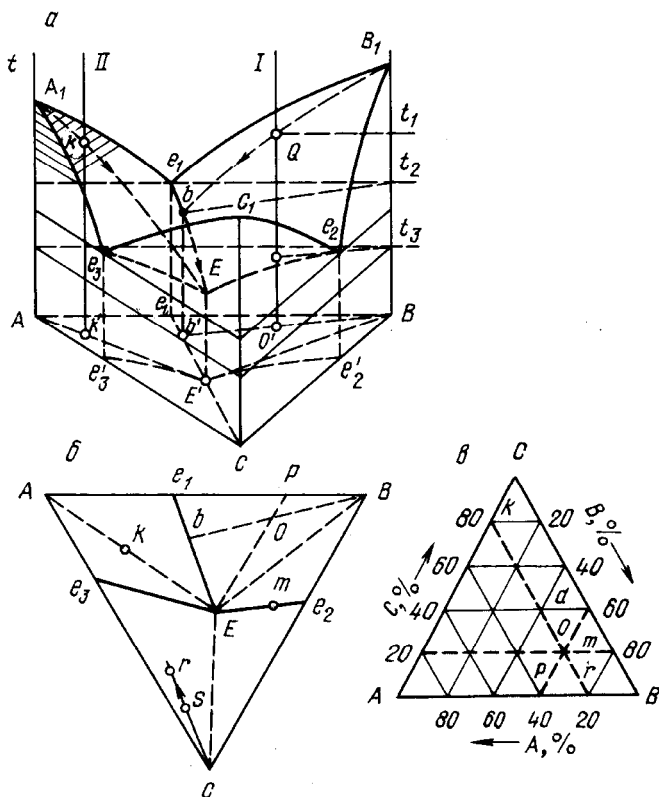


Рис. 5.15. Пространственная диаграмма состояния тройной системы, компоненты которой практически взаимно нерастворимы в твердом состоянии (а), проекция линии тройной диаграммы на плоскость концентрационного треугольника (б) и концентрационный треугольник (в)

на противоположной к отрезку вершине (например, компонента С); длина нижнего отрезка (например, Ar) покажет содержание компонента, расположенного на противоположном конце стороны AB (например, компонента В); а длина верхнего отрезка (например, rB)

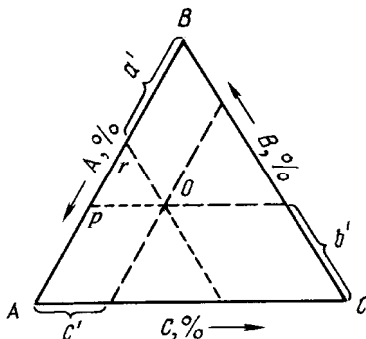


Рис. 5.16. Схема определения концентрации сплава в равностороннем концентрационном треугольнике

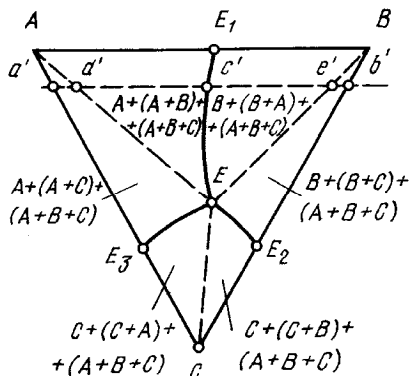


Рис. 5.17. Изотермическое сечение при 20 °С тройной диаграммы, изображенной на рис. 5.15

покажет содержание компонента также на противоположном конце AB (например, компонента A).

Для упрощенного изображения и рассмотрения диаграмм состояния тройных сплавов используют вертикальные (политермические) и горизонтальные (изотермические) разрезы пространственных фигур.

Рассмотрим с помощью политермического и изотермического разрезов превращения, происходящие в тройной системе, где компоненты нерастворимы в твердом состоянии и образуют эвтектики – двойные и тройные. Для этого рассмотрим первоначально изотермическое сечение при 20 °С тройной диаграммы (рис. 5.17).

Точки E_1 , E_2 и E_3 являются проекциями эвтектических точек соответственно в двойных системах А–В, В–С и А–С, т. е. двойные сплавы, отвечающие этим точкам, являются эвтектическими и состоят из одной двойной эвтектики.

Линии E_1E , E_2E и E_3E – линии кристаллизации двойных эвтектик – показывают изменение положения эвтектических точек двойных эвтектик соответственно А + В, В + С и А + С под влиянием третьего компонента.

Отрезки AE_1 , E_1B , BE_2 , E_2C , CE_3 и E_3A являются проекциями линии ликвидуса, на которых начинается выделение кристаллов компонентов А, В и С в двойных системах А–В, В–С и С–А.

Внутри фигур E_1EE_3A , E_1EE_2B и E_2EE_3C в тройных сплавах кристаллизация начинается с выделения первичных кристаллов соответственно компонентов А, В и С.

Точка E является проекцией эвтектической точки тройной системы А–В–С. Соответственно сплав, отвечающий точке E , является эвтектическим и состоит из одной тройной эвтектики.

С учетом вышеизложенного можно выделить следующие характерные области на тройной диаграмме (на изотермическом сечении тройной диаграммы), которые будут иметь собственную характерную структуру (см. рис. 5.17).

В области криволинейного треугольника EAE_1 все сплавы будут иметь структуру, состоящую из избыточных кристаллов компонента А, двойной эвтектики А + В и тройной эвтектики А + В + С, т. е. $A + (A + B) + (A + B + C)$.

Рис. 5.18. Проекция тройной диаграммы состояния системы Pb–Sn–Bi с нанесенными изотермами

В области криволинейного треугольника EAE_3 во всех сплавах структура состоит из первоначально выделившихся кристаллов компонента А, а также двойной эвтектики $A + C$ и тройной эвтектики $A + B + C$, т. е. $A + (A + C) + (A + B + C)$.

Соответственно внутри криволинейных треугольников EBE_1 , EBE_2 , ECE_2 и ECE_3 все сплавы будут иметь следующие структуры:

EBE_1 $B + (B + A) + (A + B + C)$

EBE_2 $B + (B + C) + (A + B + C)$

ECE_2 $C + (C + B) + (A + B + C)$

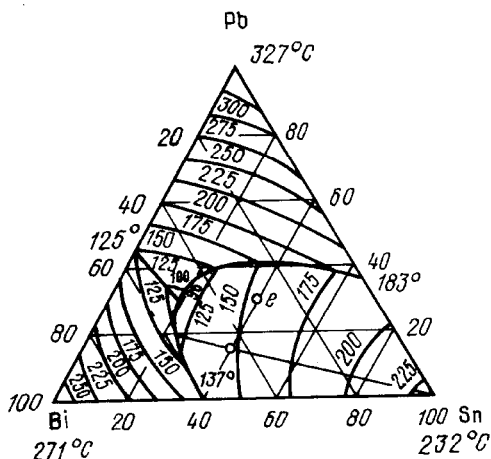
ECE_3 $C + (C + A) + (A + B + C)$

Недостатком отдельных изотермических разрезов тройных диаграмм является отсутствие информации о влиянии температуры на характер превращений в тройных сплавах. Однако этот недостаток в значительной мере устраняется, если на концентрационный треугольник нанести проекции линий пересечения поверхностей пространственной диаграммы несколькими изотермическими плоскостями, т. е. нанести изотермы (рис. 5.18).

По такой диаграмме можно достаточно точно говорить о температурах фазовых превращений при кристаллизации любого сплава в рассматриваемой системе.

Политермические (вертикальные) разрезы обычно делают так, чтобы плоскость сечения была параллельной одной из сторон концентрационного треугольника (рис. 5.19). В этом случае можно рассматривать группу сплавов с постоянным содержанием одного из компонентов.

По политермическому разрезу можно проследить последовательность кристаллизации сплавов, лежащих в плоскости разреза. Однако по этому сечению нельзя проследить за изменением состава фаз, так же как нельзя определить и их количество с помощью правила отрезков, так как в этом случае конода не будет лежать в плоскости разреза.



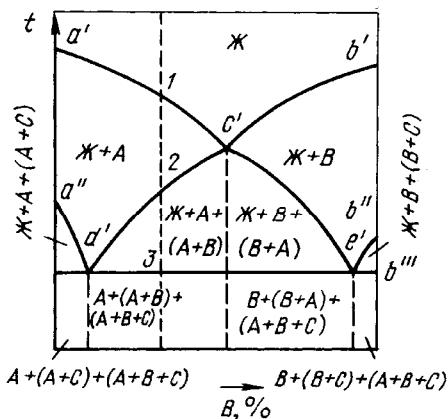


Рис. 5.19. Вертикальное сечение (параллельное стороне AB) тройной системы, изображенной на рис. 5.15

Хотя вертикальные разрезы по своему виду похожи на двойные диаграммы, но в принципе они полноценными двойными диаграммами не являются и поэтому называются *псевдобинарными диаграммами*.

Такие диаграммы вместе с изотермическими разрезами используются при изучении многокомпонентных (четыре и более компонентов) систем.

Раздел III. ЖЕЛЕЗО И ЕГО СПЛАВЫ

Глава 6

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО – УГЛЕРОД

В 1868 г. Д. К. Чернов в работе “Критический обзор статей г.г. Лаврова и Калакуцкого о стали и стальных орудиях и собственные исследования Д. К. Чернова по этому же предмету” указал на существование в стали критических точек, тем самым положив начало изучению диаграммы состояния железо – углерод.

Железо с углеродом образует ряд химических соединений: Fe_3C , Fe_2C и др. Диаграмму состояния железо – углерод обычно изображают для соединения Fe_3C – цементита, содержащего 6,67 % С. Сплавы с более высоким содержанием углерода очень хрупки и практического применения не имеют. Помимо цементита в системе железо – углерод происходит образование графита.

Железо – цементит – метастабильная система. Цементит – термодинамически менее устойчивая фаза по сравнению с графитом, но кинетически образование цементита более вероятно. Поэтому диаграмму состояния железо – цементит называют метастабильной диаграммой, а диаграмму железо – графит – стабильной.

6.1. КОМПОНЕНТЫ И ФАЗЫ В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА С УГЛЕРОДОМ

Железо – серебристо-серый металл, принадлежащий к VIII группе периодической системы, имеет атомную массу 55,85, плотность 7,86 г/см³, температуру плавления 1536 °С. Чистое лабораторное железо содержит не более 0,0001 % (или 10⁻⁴ %) примесей, технически чистое – около 0,1–0,15 % примесей. Прочность технического железа невелика: $\sigma_b = 250$ МПа при довольно высокой пластичности $\delta = 50$ %, $\psi = 80$ %.

Железо в твердом состоянии может находиться в двух полиморфных модификациях: ОЦК (объемноцентрированного куба) и ГЦК (гранецентрированного куба). Из схемы изменения свободной энергии (рис. 6.1) следует, что в интервале температур 910–1392 °С меньшую свободную энергию и большую стабильность имеет γ -железо с кристаллической решеткой ГЦК.

Ниже 910 °С и выше 1392 °С устойчиво α -железо с ОЦК решеткой. Высокотемпературную модификацию α -железа иногда называют δ -железом, хотя оно не представляет собой новой кристаллической фазы.

Кривая охлаждения фиксирует два полиморфных и одно магнитное превращение (рис. 6.2). При магнитном превращении температурная остановка при 768 °С связана не с перестройкой кристаллической решетки и перекристаллизацией, а с внутриатомными изменениями внешних и внутренних электронных оболочек, которые и приводят к изменениям магнитных свойств.

Углерод принадлежит к IV группе периодической системы. Углерод встречается в природе в виде двух основных модификаций: алмаза и графита. Атомная масса углерода 12, плотность графита 2,25 г/см³, температура плавления 3500 °С. Графит имеет гексагональную слоистую кристаллическую решетку. Графит – мягкий материал и обладает низкой прочностью. Прочность графита с увеличением температуры аномально растет: при 20 °С $\sigma_b = 20$ МПа, при 2500 °С графит прочнее всех тугоплавких металлов.

Углерод образует с железом твердые растворы внедрения. Растворимость углерода в железе зависит от его кристаллической формы. Диаметр поры кристаллической решетки ОЦК значительно меньше, чем диаметр поры решетки ГЦК. Поэтому α -Fe способно растворять углерод в очень малом количестве, а растворимость углерода в γ -Fe существенно больше. Влияние малого размера октаэдрической

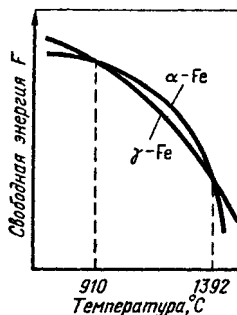


Рис. 6.1. Схема изменения свободной энергии полиморфных модификаций железа с ОЦК и ГЦК структурами

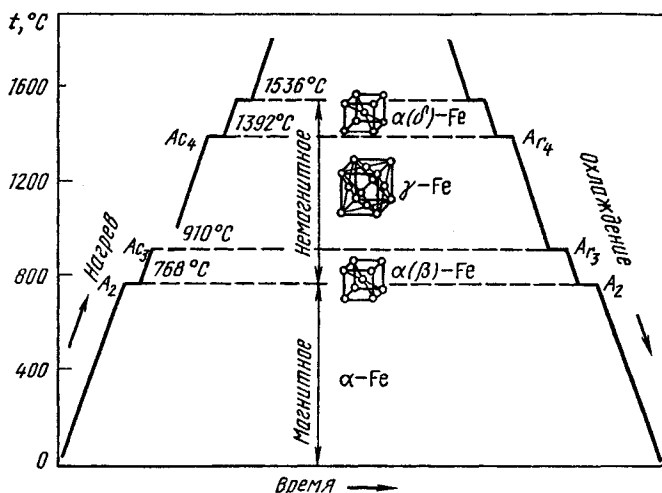


Рис. 6.2. Кривая нагрева — охлаждения железа

поры в решетке ОЦК на низкую растворимость углерода усугубляется еще тем, что сама октаэдрическая пора несимметрична: она вытянута по одной оси вследствие воздействия на нее близлежащих атомов, в том числе и в центре куба.

В системе железо — углерод возможно присутствие следующих фаз: жидкой фазы, твердых растворов на базе α -Fe (феррита) и на базе γ -Fe (аустенита), химического соединения Fe_3C (цементита) и графита.

Феррит (Ф), являющийся твердым раствором внедрения углерода в α -железе, обозначается Fe_α . При 727°C наблюдается максимальная растворимость углерода в феррите, составляющая $0,02\%$; при 20°C в феррите растворяется около $0,006\%$ С. Свойства феррита близки к свойствам чистого железа.

Аустенит (А) — твердый раствор внедрения углерода в γ -железе, обозначается Fe_γ . При 1147°C аустенит может содержать до $2,14\%$ С, при 727°C — $0,8\%$ С.

И в феррите и в аустените могут растворяться многие легирующие элементы, образуя твердые растворы замещения и резко изменяя их свойства. Кроме того, легирование может значительно менять температуру границ существования этих фаз.

Цементит (Ц) — карбид железа Fe_3C , в котором содержится $6,67\%$ С. Температура плавления цементита 1252°C . Обладает высокой твердостью (около 800 НВ), легко царапает стекло. Цементит очень хрупок, имеет почти нулевую пластичность, сложную ромбическую решетку с плотной упаковкой атомов. При нагреве цементит распадается.

6.2. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО – ЦЕМЕНТИТ (МЕТАСТАБИЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ)

Диаграмма состояния железо – цементит приведена на рис. 6.3. Линия $ABCD$ – линия ликвидус, линия $AHJECF$ – солидус. Точка A соответствует температуре плавления железа (1536°C), точка D – температуре плавления цементита (1252°C). Точки N и G соответствуют температурам полиморфного превращения железа.

В системе $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ на разных ярусах происходят эвтектическое и эвтектоидное превращения. По линии ECF при 1147°C происходит эвтектическое превращение: $\text{Ж}_C \rightleftharpoons \text{А}_E + \text{Ц}_F$. Образующаяся эвтектика называется ледебуритом. *Ледебурит* (Л) – механическая смесь аустенита и цементита, содержащая 4,3 % углерода.

По линии PSK при 727°C происходит эвтектоидное превращение: $\text{А}_S \rightleftharpoons \text{Ф}_P + \text{Ц}_K$, в результате которого из аустенита, содержащего 0,8 % С, образуется механическая смесь феррита и цементита. Эвтектоидное превращение происходит аналогично кристаллизации эвтектики, но не из жидкости, а из твердого раствора. Образующийся эвтектоид называется перлитом. *Перлит* (П) – механическая смесь феррита и цементита, содержащая 0,8 % С. Перлит состоит из пластинок цементита в ферритной основе, на травленном шлифе имеет блеск перламутра, отсюда и название – перлит. Зерно перлита состоит из параллельных пластинок

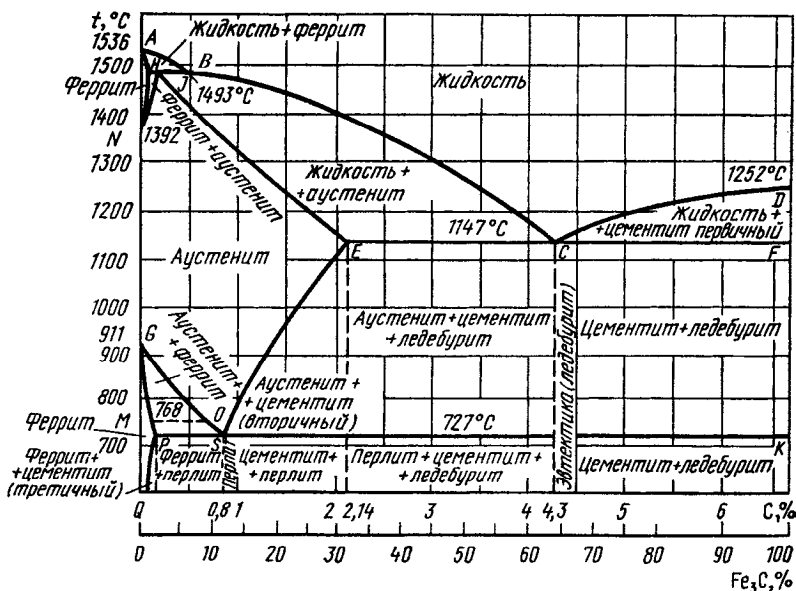


Рис. 6.3. Диаграмма состояния системы $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{C}$

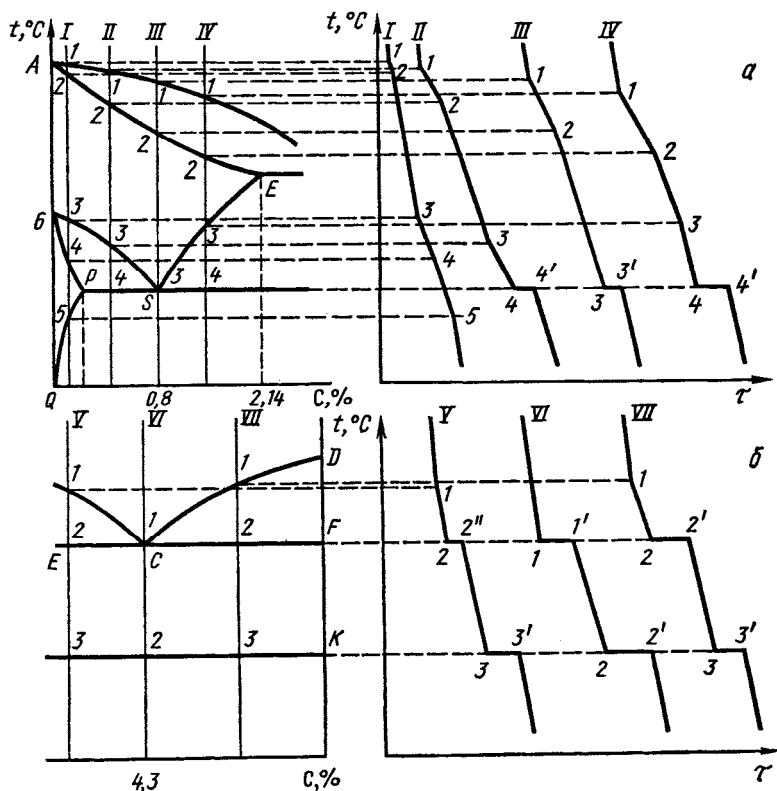


Рис. 6.4. Кривые охлаждения железоуглеродистых сплавов с разным содержанием углерода: левая (а) и правая (б) части диаграммы состояния системы Fe – Fe₃C

цементита и феррита. Чем грубее и крупнее выделения цементита, тем хуже механические свойства перлита. Аустенит, входящий в состав ледебурита, при 727 °С также испытывает эвтектическое превращение. Поэтому ниже 727 °С ледебурит состоит из механической смеси перлита и цементита.

Часто пользуются более упрощенной диаграммой (без перитектики), так как все сплавы, содержащие до 2,14 % С, после завершения кристаллизации имеют аустенитную структуру.

На рис. 6.4 приведены кривые охлаждения сплавов, содержащих менее 0,02 % С; 0,5; 0,8; 1,7; 3,5; 4,3; 5,5 % С.

Сплав I, содержащий менее 0,02 % С, фактически представляет собой технически чистое железо. Точка 1 соответствует началу кристаллизации аустенита, точка 2 – окончанию кристаллизации. При охлаждении от точки 2 до точки 3 никаких превращений в

образовавшемся аустените не происходит. В точке 3 начинается, а в точке 4 заканчивается перестройка кристаллической решетки аустенита (ГЦК) в кристаллическую решетку феррита (ОЦК). При охлаждении в интервале температур 3–4 состав аустенита меняется по линии GS , а состав феррита – по линии GP . От точки 4 до точки 5 превращений не происходит, образовавшийся феррит просто охлаждается. Линия PQ соответствует линии переменной растворимости. Ниже этой линии сплав пересыщен углеродом, происходит выделение избыточного углерода, образующего химическое соединение с железом, т. е. цементит. При охлаждении цементит выделяется непрерывно, и концентрация углерода в феррите уменьшается по линии PQ , составляя при комнатной температуре $< 0,006\%$ С. Цементит, выделяющийся из феррита, называют третичным цементитом и обозначают Π_{III} .

Сплав II содержит $0,5\%$ С. Образование кристаллов аустенита происходит в интервале температур 1–2. Состав аустенита изменяется по линии солидус AE , состав жидкой фазы по линии ликвидус AC . В точке 2 кристаллизация аустенита заканчивается, и от точки 2 до точки 3 структурных изменений в нем не происходит, аустенит просто охлаждается. В точке 3 начинается выделение феррита из аустенита. Концентрация углерода в феррите изменяется по линии GP , а концентрация углерода в аустените – по линии GS . При охлаждении сплава до точки 4 состав аустенита будет соответствовать точке S , т. е. эвтектоидному составу. При температуре 727°C произойдет эвтектоидное превращение с образованием перлита $A_S \rightarrow \Phi_p + \Pi_K$. При комнатной температуре структура сплава состоит из феррита и перлита.

Количество перлита в структуре увеличивается по мере роста содержания углерода в сплаве вплоть до концентрации $0,8\%$ С.

Сплав III, содержащий $0,8\%$ С, по составу соответствует точке S . Аустенит сплава с такой концентрацией углерода не испытывает превращений при охлаждении до 727°C , а при этой температуре весь аустенит превращается в перлит. При комнатной температуре структура сплава состоит из одного перлита.

Концентрация углерода в сплаве IV составляет более $0,8\%$, но менее $2,14\%$. До точки 3 превращения в этом сплаве такие же, как в сплавах II и III. При охлаждении в диапазоне температур между точками 3–4 из кристаллической решетки аустенита выделяется избыточный углерод с образованием вторичного цементита Π_{II} . При этом содержание углерода в аустените изменяется по линии ES . На линии PSK при температуре 727°C происходит эвтектоидное превращение, при котором аустенит превращается в перлит. Поэтому при комнатной температуре структура сплава состоит из перлита и вторичного цементита.

Сплавы V, VI, VII содержат более 2,14 % углерода. При первичной кристаллизации таких сплавов происходит эвтектическое превращение, в процессе которого из жидкости, содержащей 4,3 % углерода, образуется ледебурит – механическая смесь двух твердых фаз: аустенита и цементита.

В сплаве V кристаллизация начинается в точке 1 выделением аустенита из жидкого раствора и заканчивается в точке 2. При охлаждении в интервале температур между точками 1 и 2 состав аустенита изменяется по линии солидус, а концентрация углерода в жидкой фазе – по линии ликвидус. В точке 2 при 1147 °С состав жидкости соответствует точке C, т. е. жидкость имеет концентрацию углерода, равную 4,3 %. Количественное соотношение жидкой и твердой фаз в точке 2 определяется отношением отрезков E2 и 2C. Длину отрезков можно измерять в миллиметрах или определять по разности концентраций. Если соотношения отрезков умножить на 100, то получим количество составляющих в процентах. При 1147 °С происходит эвтектическое превращение $\text{Ж}_C \rightarrow \text{A}_s + \text{Ц}_\text{г}$. При дальнейшем охлаждении в интервале 2–3 из аустенита, как структурно свободного, так и входящего в эвтектику (ледебурит), выделяется вторичный цементит. Состав аустенита изменяется по линии ES, т. е. от 2,14 до 0,8 % C. В точке 3 происходит перлитное превращение аустенита, содержащего 0,8 % C. Структура сплава V при комнатной температуре состоит из перлита и ледебурита. Вторичный цементит и цементит ледебурита сливаются и практически неразличимы.

В сплаве VI, содержащем 4,3 % C, при эвтектической температуре вся жидкость превращается в ледебурит. При понижении температуры содержание углерода в аустените, входящем в ледебурит, понижается по линии ES. При 727 °С происходит перлитное превращение аустенита.

В сплаве VII кристаллизация начинается с образования кристаллов цементита. Такой цементит называют первичным. Первичный цементит выделяется из жидкости при охлаждении в интервале температур 1–2. Состав жидкости при этом меняется по линии ликвидус и в точке 2 жидкость содержит 4,3 % C. Количественное соотношение жидкой и твердой фаз в точке 2 определяется соотношением отрезков E2 и C2. При 1147 °С происходит эвтектическое превращение. Аустенит образовавшегося ледебурита при охлаждении испытывает превращения, рассмотренные выше. При комнатной температуре структура сплава VII состоит из ледебурита и первичного цементита.

На свойства сплавов оказывает большое влияние различие в размерах и расположении выделений цементита.

Ц_I выделяется при высоких температурах непосредственно из жидкой фазы. Его кристаллы – крупные, т. е. Ц_I дает наиболее грубые выделения. Ц_II выделяется из аустенита при достаточно

высоких температурах и высокой скорости диффузии. Поэтому Π_{II} образуется в виде сетки по границам зерен. Π_{III} выделяется из феррита при сравнительно низких температурах. Π_{III} выделяется обычно внутри зерен в виде дисперсных включений. Эти включения увеличивают прочность феррита.

Сплавы системы $Fe-Fe_3C$ по структурному признаку делят на две группы: углеродистые стали и белые чугуны.

Углеродистые стали содержат до 2,14 % C и заканчивают кристаллизацию образованием аустенита. Белые чугуны содержат более 2,14 % C и заканчивают кристаллизацию образованием звтектики – ледебурита.

Структуры сталей и чугунов с разным содержанием углерода приведены на рис. 6.5 и 6.6.

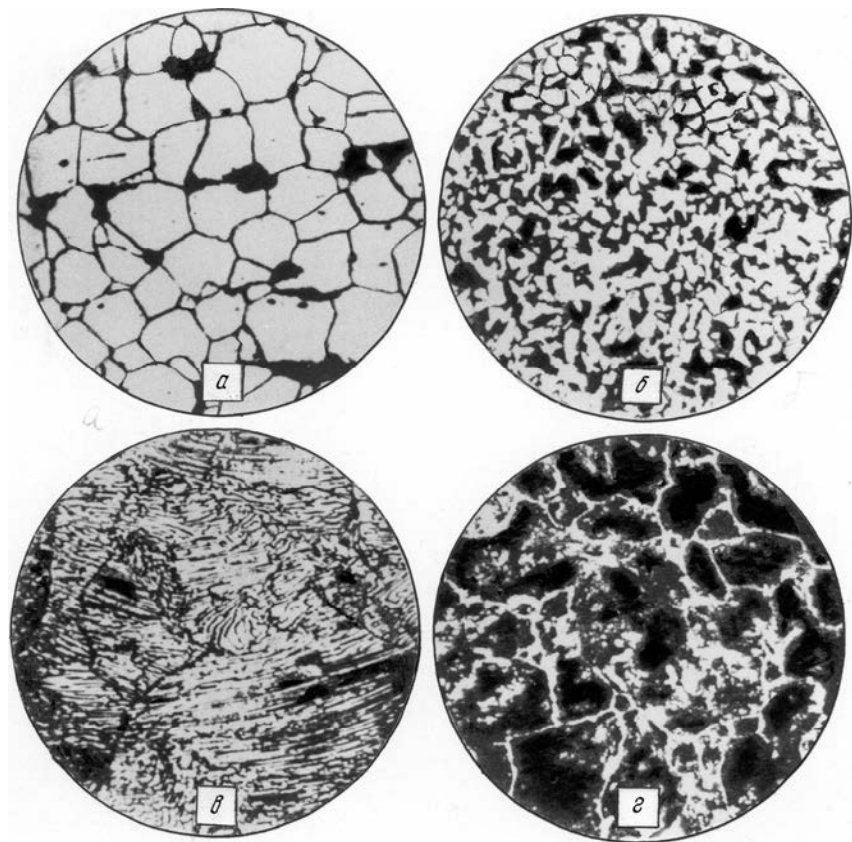


Рис. 6.5. Микроструктура сталей с различным содержанием углерода, %:
а – 0,1; б – 0,4; в – 0,8; г – 1,2. $\times 200$

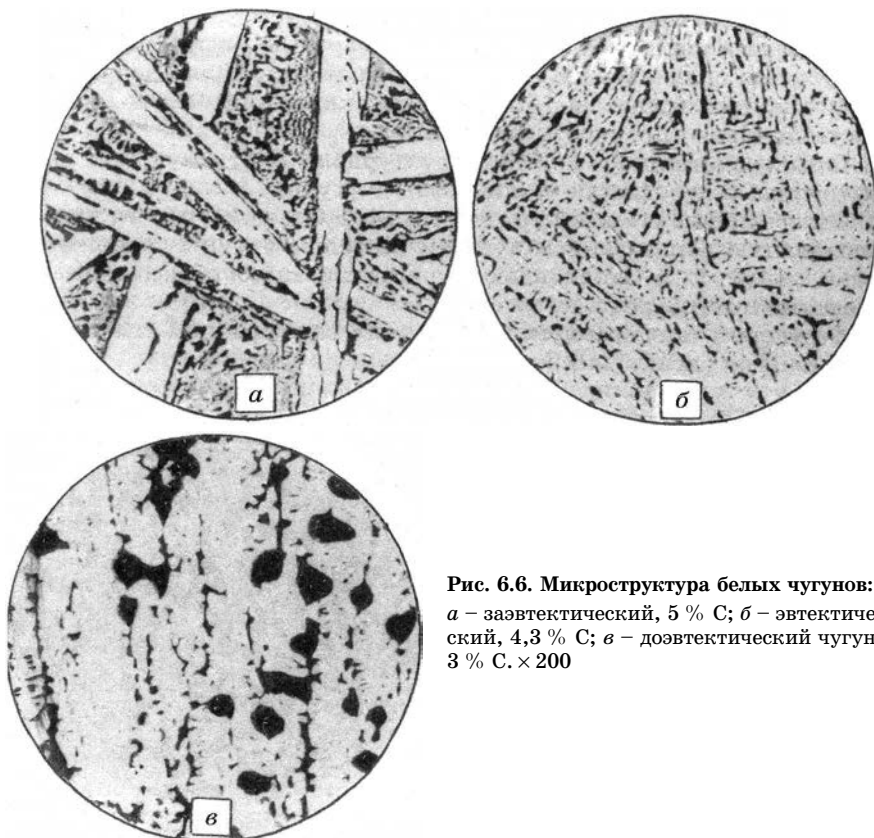


Рис. 6.6. Микроструктура белых чугунов:
a – заэвтектический, 5 % С; *б* – эвтектический, 4,3 % С; *в* – доэвтектический чугун, 3 % С. $\times 200$

Отсутствие в структуре сталей хрупкой эвтектики – ледебурита – повышает их пластичность, что позволяет подвергать их обработке давлением. Вместе с тем наличие в структуре чугунов легкоплавкого ледебурита повышает их литейные свойства.

По структуре углеродистые стали бывают доэвтектоидные ($\Phi + \Pi$), эвтектоидные (Π) и заэвтектоидные ($\Pi + \Psi$). Белые чугуны также делятся на доэвтектические ($A + Л$), эвтектические ($Л$) и заэвтектические ($Л + \Psi$).

6.3. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО – ГРАФИТ (СТАБИЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ)

Диаграмма состояния системы железо – графит характеризует стабильное равновесие. Образование графита происходит в чугунах, содержащих значительное количество кремния. Углерод в виде

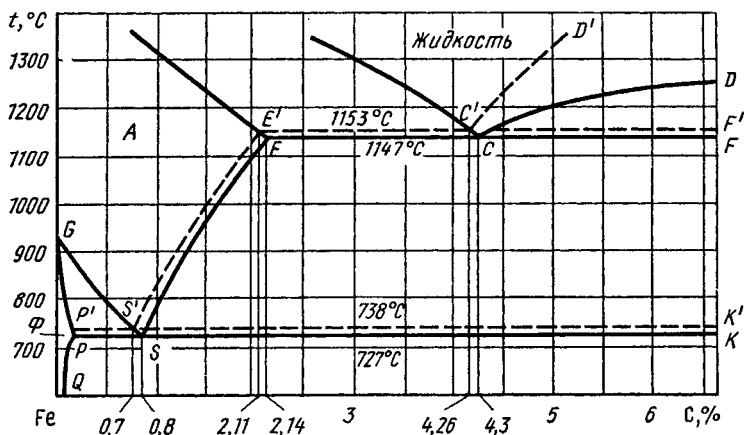


Рис. 6.7. Диаграмма состояния системы Fe–C: сплошные линии соответствуют метастабильной диаграмме состояния Fe–Fe₃C, штриховые – стабильной Fe–C

графита выделяется непосредственно из жидкого расплава или аустенита либо за счет распада предварительно образовавшегося цементита.

Диаграмма состояния железо – графит (рис. 6.7) показана пунктирными линиями, нанесенными на диаграмму состояния железо – цементит. Это позволяет сравнить обе диаграммы.

Кроме общих линий AC, AE и GS, остальные сплошные и пунктирные линии обеих диаграмм не совпадают. Эвтектическая и эвтектоидная температуры диаграммы стабильного равновесия Fe–C выше, чем соответствующие температуры метастабильной диаграммы Fe–Fe₃C. В системе Fe–C графитная эвтектика (аустенит + графит), содержащая 4,26 % C, образуется при 1153 °C. По линии E'S' в интервале температур 1153–738 °C выделяется вторичный графит.

Эвтектоидное превращение системе Fe–C протекает при температуре 738 °C. Эвтектоид, состоящий из феррита и графита, содержит 0,7 % C.

Пользование диаграммой состояния железо – графит принципиально не отличается от пользования диаграммой состояния железо – цементит. Вероятность образования метастабильного цементита из жидкой фазы или аустенита значительно выше, чем графита.

Любой процесс определяется термодинамическими и кинетическими условиями. Движущей силой процесса графитизации является стремление системы уменьшить запас свободной энергии. Схема изменения свободной энергии жидкой фазы, смесей аустенита

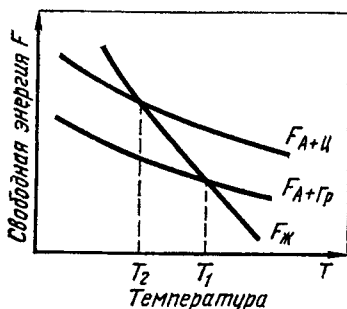


Рис. 6.8. Схема изменения свободной энергии при графитизации чугуна

с цементитом и графитом при повышении температуры приведена на рис. 6.8. Из схемы видно, что цементит — термодинамически менее устойчивая фаза, чем графит. Однако разница между температурами T_1 и T_2 невелика, и при сравнительно небольшом переохлаждении будет происходить

кристаллизация цементита, а не графита.

Кристаллические структуры аустенита и цементита меньше различаются, чем кристаллические структуры аустенита и графита. Учитывая, что графит полностью состоит из углерода, а цементит содержит его только 6,67 %, состав жидкой фазы и аустенита ближе к цементиту, чем к графиту. Поэтому образование цементита из жидкости или аустенита происходит кинетически значительно легче, чем графита.

Графит образуется только при малых скоростях охлаждения в узком интервале температур, когда мала степень переохлаждения жидкой фазы. При ускоренном охлаждении и при переохлаждении жидкого чугуна ниже 1147 °С происходит образование цементита.

Глава 7

УГЛЕРОДИСТЫЕ СТАЛИ

7.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Сплавы железа с углеродом, содержащие до 2,14 % С (точка E) при малом содержании других элементов, называются *углеродистыми сталями*. Углеродистые стали завершают кристаллизацию образованием аустенита. В их структуре нет эвтектики (ледебурита), благодаря чему они обладают высокой пластичностью, особенно при нагреве, и хорошо деформируются.

Углеродистые стали выплавляются в электропечах, мартеновских печах и кислородных конвертерах. Наилучшими свойствами обладает электросталь, более чистая по содержанию вредных примесей — серы и фосфора, а также газов и неметаллических включений. Она идет для изготовления наиболее ответственных деталей.

По способу раскисления различают кипящие, полуспокойные и спокойные стали. При одинаковом содержании углерода кипящие, полуспокойные и спокойные стали имеют близкие величины прочностных свойств и различаются значениями характеристик пластичности. Содержание кремния в спокойной стали составляет 0,15–0,35, в полуспокойной 0,05–0,15, в кипящей до 0,05 %.

Для раскисления кипящей стали кремний и алюминий не применяют, ее раскисляют марганцем. Кипящая сталь имеет резко выраженную химическую неоднородность в слитке. Ее основным преимуществом является высокий (более 95 %) выход годного. Благодаря низкому содержанию кремния и углерода кипящие стали хорошо штампуются в холодном состоянии. Из-за повышенной концентрации кислорода кипящие стали имеют сравнительно высокий порог хладноломкости и их не рекомендуют применять для изделий северного исполнения. У полуспокойной стали, раскисляемой марганцем и в ковше алюминием, выход годного составляет 90–95 %.

Спокойная сталь раскисляется кремнием, марганцем и алюминием. Выход годного слитков спокойной стали около 85 %, но металл значительно более плотен и имеет более однородный химический состав.

Свойства углеродистых сталей зависят от содержания основного элемента – углерода, а также от содержания постоянных и скрытых примесей.

7.2. ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДА НА СВОЙСТВА СТАЛИ

Углерод является важнейшим элементом, определяющим структуру и свойства углеродистой стали. Даже малое изменение содержания углерода оказывает заметное влияние на свойства стали. С увеличением углерода в структуре стали растет содержание цементита. При содержании до 0,8 % С сталь состоит из феррита и перлита, при содержании более 0,8 % С в структуре стали кроме перлита появляются структурно свободный вторичный цементит.

Феррит имеет низкую прочность, но сравнительно пластичен. Цементит характеризуется высокой твердостью, но хрупок. Поэтому с ростом содержания углерода увеличиваются твердость и прочность и уменьшаются вязкость и пластичность стали (рис. 7.1).

Рост прочности происходит при содержании в стали до 0,8–1,0 % С. При увеличении содержания углерода более 1,0 % уменьшается не только пластичность, но и прочность стали. Это связано с образованием сетки хрупкого цементита вокруг перлитных зерен, легко разрушающейся при нагружении. По этой причине заэвтектоидные стали подвергают специальному отжигу, в результате которого получают структуру зернистого перлита.

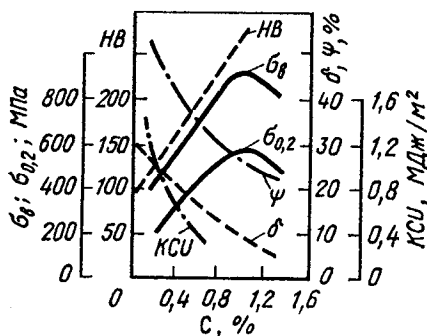


Рис. 7.1. Зависимость механических свойств стали от содержания углерода

Углерод оказывает существенное влияние на технологические свойства стали: свариваемость, обрабатываемость давлением и резанием. С увеличением содержания углерода ухудшается свариваемость, а также способность деформироваться в горячем и особенно в холодном состоянии.

Лучше всего обрабатываются резанием среднеуглеродистые стали, содержащие 0,3–0,4 % С. Низкоуглеродистые стали при механической обработке дают плохую поверхность и трудноудаляемую стружку. Высокоуглеродистые стали имеют повышенную твердость, что снижает стойкость инструмента.

7.3. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА СВОЙСТВА СТАЛИ

Постоянными примесями в углеродистых сталях являются марганец, кремний, сера, фосфор, а скрытые примеси – газы: кислород, азот, водород.

Полезными примесями являются марганец и кремний. Их вводят в сталь в процессе выплавки для раскисления:



В углеродистой стали содержится до 0,8 % Mn. Марганец, помимо раскисления, в этих количествах полностью растворяется в феррите и упрочняет его, увеличивает прокаливаемость стали, а также уменьшает вредное влияние серы, связывая ее: $\text{FeS} + \text{Mn} \rightarrow \text{MnS} + \text{Fe}$.

В полностью раскисленной углеродистой стали содержится до 0,4 % Si. Кремний является полезной примесью, так как эффективно раскисляет сталь и, полностью растворяясь в феррите, способствует его упрочнению.

Вредными примесями в стали являются сера и фосфор. Основным источником серы в стали – исходное сырье (чугун). Сера снижает пластичность и вязкость стали, а также сообщает стали красноломкость при прокатке и ковке. Сера нерастворима в стали. Она образует с железом соединение FeS – сульфид железа, хорошо растворимый в металле. При малом содержании марганца благодаря высокой ликвиции серы в стали может образовываться легкоплавкая эвтектика $\text{Fe} - \text{FeS}$ ($t_{\text{пл}} = 988^\circ\text{C}$). Эвтектика располагает

ется по границам зерен. При нагреве стальных заготовок до температур горячей деформации включения эвтектики сообщают стали хрупкость, а при некоторых условиях могут даже плавиться и при деформировании образовывать надрывы и трещины. Марганец устраняет красноломкость, так как сульфиды марганца не образуют сетки по границам зерен и имеют температуру плавления около 1620 °С, что выше температуры горячей деформации. Вместе с тем сульфиды марганца, как и другие неметаллические включения, также снижают вязкость и пластичность, уменьшают усталостную прочность стали. Поэтому содержание серы в стали должно быть как можно меньше.

Повышенное (до 0,2 %) содержание серы допускается лишь в автоматных сталях для изготовления крепежных деталей неотвественного назначения. Сера улучшает обрабатываемость стали.

Основной источник фосфора – руды, из которых выплавляется исходный чугун. Фосфор является вредной примесью, способной в количестве до 1,2 % растворяться в феррите. Растворяясь в феррите, фосфор уменьшает его пластичность. Фосфор резко отличается от железа по типу кристаллической решетки, диаметру атомов и их строению. Поэтому фосфор располагается вблизи границ зерен и способствует их охрупчиванию, повышая температурный порог хладноломкости.

Скрытые примеси – кислород, азот, водород – присутствуют в стали либо в виде твердого раствора в феррите, либо в составе химических соединений (нитриды, оксиды), либо в свободном состоянии в порах металла. Кислород и азот мало растворимы в феррите. Они загрязняют сталь хрупкими неметаллическими включениями, что снижает вязкость и пластичность стали. Водород находится в твердом растворе и особенно сильно охрупчивает сталь. Повышенное содержание водорода, особенно в хромистых и хромоникелевых сталях, приводит к образованию внутренних трещин – флокенов.

Даже небольшие концентрации газов оказывают резко отрицательное влияние на свойства, ухудшая пластические и вязкие характеристики стали. Поэтому вакуумирование является важной операцией для улучшения свойств стали.

Кроме того, в углеродистых сталях присутствуют такие случайные примеси, как Cr, Ni, Cu, наличие которых обусловлено загрязненностью шихты.

7.4. КЛАССИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

Углеродистые стали классифицируют по структуре, способу производства и раскисления, по качеству.

По структуре различают: 1) доэвтектоидную сталь, содержащую до 0,8 % С, структура которой состоит из феррита и

перлита; 2) эвтектоидную, содержащую около 0,8 % С, структура которой состоит только из перлита; 3) заэвтектоидную, содержащую 0,8–2,14 % С; ее структура состоит из зерен перлита, окаймленных сеткой цементита.

По способу производства различают стали, выплавляемые в электропечах, мартеновских печах и кислородно-конвертерным способом.

По способу раскисления различают кипящие, полуспокойные и спокойные стали.

По качеству различают стали обыкновенного качества и качественные стали. Стали обыкновенного качества содержат не более 0,05 % S и не более 0,04 % P. Качественные стали содержат не более 0,04 % S (в случае инструментальных сталей до 0,03 %) и не более 0,035 % P, они менее загрязнены неметаллическими включениями и газами. В особо ответственных случаях применяются стали, содержащие менее 0,02 % S и 0,03 % P. Поэтому при одинаковом содержании углерода качественные стали имеют более высокие пластичность и вязкость, особенно при низких температурах. Качественные стали предпочтительнее для изготовления изделий, эксплуатируемых при низких температурах, в частности в условиях Севера и Сибири.

Стали обыкновенного качества изготавливают по ГОСТ 380–94. Выплавка их обычно производится в крупных мартеновских печах и кислородных конвертерах. Обозначают их буквами "Ст" и цифрами от 0 до 6, например: Ст0, Ст1, ..., Ст6. Буквы "Ст" обозначают "сталь", цифры – условный номер марки стали в зависимости от ее химического состава. В конце обозначения марки стоят буквы "кп", "пс", "сп", которые указывают на способ раскисления: "кп" – кипящая, "пс" – полуспокойная, "сп" – спокойная.

Химический состав стали должен соответствовать нормам, указанным в табл. 7.1.

Чем больше цифра условного номера стали, тем выше в ней содержание углерода. Содержание серы в стали всех марок, кроме Ст0, должно быть не более 0,050 %, фосфора – не более 0,040 %; в стали марки Ст0 серы – не более 0,060 %, фосфора – не более 0,070 %.

Качественные углеродистые стали выплавляются в электропечах, кислородных конвертерах и мартеновских печах по ГОСТ 1050–88. Качественные стали поставляют по химическому составу и по механическим свойствам (табл. 7.2). К ним предъявляются более жесткие требования по содержанию вредных примесей (серы не более 0,04 %, фосфора не более 0,035 %). Для сталей марок 11кп и 18кп, применяемых для плакировки, содержание серы должно быть не более 0,035 %, фосфора не более 0,030 %.

Т а б л и ц а 7.1

**Состав углеродистых сталей обыкновенного качества, %
(ГОСТ 380–94)**

Марка стали	C	Mn	Si
Ст0	≤ 0,23	–	–
Ст1кп	0,06–0,12	0,25–0,5	≤ 0,05
Ст1сп	0,06–0,12	0,25–0,5	0,12–0,3
Ст2кп	0,09–0,15	0,25–0,5	0,07
Ст2сп	0,09–0,15	0,25–0,5	0,12–0,3
Ст3кп	0,14–0,22	0,3–0,6	≤ 0,07
Ст3пс	0,14–0,22	0,4–0,65	0,05–0,17
Ст3сп	0,14–0,22	0,4–0,65	0,12–0,3
Ст4кп	0,18–0,27	0,4–0,7	≤ 0,07
Ст4сп	0,18–0,27	0,4–0,7	0,12–0,3
Ст5пс	0,28–0,37	0,5–0,8	0,05–0,17
Ст5сп	0,28–0,37	0,5–0,8	0,15–0,35
Ст6пс	0,38–0,49	0,5–0,8	0,05–0,17
Ст6сп	0,38–0,49	0,5–0,8	0,15–0,35

Т а б л и ц а 7.2

**Состав и свойства некоторых марок качественных углеродистых сталей
(ГОСТ 1050–88)**

Содержание, %					Механические свойства, не менее				
Марка стали	C	Mn	Si	Cr, не более	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	KCU*, Дж/см ²
08	0,05–0,12	0,35–0,65	0,17–0,37	0,10	196	320	33	60	–
10	0,07–0,14	0,35–0,65	0,17–0,37	0,15	205	330	31	55	–
15	0,12–0,19	0,35–0,65	0,17–0,37	0,25	225	370	27	55	–
20	0,17–0,24	0,35–0,65	0,17–0,37	0,25	245	410	25	55	–
25	0,22–0,30	0,50–0,80	0,17–0,37	0,25	275	450	23	50	88
30	0,27–0,35	0,50–0,80	0,17–0,37	0,5	295	490	21	50	78
35	0,32–0,40	0,50–0,80	0,17–0,37	0,25	315	530	20	45	69
40	0,37–0,45	0,50–0,80	0,17–0,37	0,25	335	570	19	45	59
45	0,42–0,50	0,50–0,80	0,17–0,37	0,25	355	600	16	40	49
50	0,47–0,55	0,50–0,80	0,17–0,37	0,25	375	630	14	40	38
55	0,52–0,60	0,50–0,80	0,17–0,37	0,25	380	650	13	35	–
60	0,57–0,65	0,50–0,80	0,17–0,37	0,25	400	680	12	35	–
* Нормы ударной вязкости устанавливаются потребителем на термически обработанных (закалка + отпуск) образцах.									

Качественные углеродистые стали маркируют двузначными цифрами 05, 10, 15, ..., 60, указывающими среднее содержание углерода в сотых долях процента.

При обозначении кипящей или полуспокойной стали в конце марки указывается степень раскисленности: кп, пс. В случае спокойной стали степень раскисленности не указывается.

По содержанию углерода качественные углеродистые стали подразделяются на низкоуглеродистые (до 0,25 % С), среднеуглеродистые (0,3–0,5 % С) и высокоуглеродистые конструкционные (до 0,65 % С).

Для изделий ответственного назначения применяют высококачественные стали с еще более низким содержанием серы и фосфора. Необходимость обеспечения низкого содержания вредных примесей в высококачественных сталях дополнительно удорожает и усложняет их производство. Поэтому обычно высококачественными сталями бывают не углеродистые, а легированные стали. При обозначении высококачественных сталей в конце марки добавляется буква А, например сталь У10А.

Углеродистые стали, содержащие 0,7–1,3 % С, используют для изготовления ударного и режущего инструмента. Их маркируют У7, У13, где “У” означает углеродистую сталь, а цифра – содержание углерода в десятых долях процента.

Г л а в а 8

ЛЕГИРОВАННЫЕ СТАЛИ

8.1. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ПРЕВРАЩЕНИЯ И СВОЙСТВА СТАЛИ

Леггирующими элементами называют элементы, специально вводимые в сталь для изменения ее строения и свойств. Соответственно стали, содержащие легирующие элементы, называются легированными. При этом, если содержание кремния превышает 0,4 % или марганца – 0,8 %, то они также относятся к легирующим элементам.

Концентрация некоторых легирующих элементов может быть очень малой. В количестве до 0,1 % вводят Nb, Ti, а содержание бора обычно не превышает 0,005 %. Если концентрация элемента составляет около 0,1 % и менее, легирование стали принято называть микролегированием.

Появление и широкое распространение легированных сталей обусловлено непрерывным ростом требований, предъявляемых к

материалам по мере прогресса техники. Легирование производится с целью изменения механических (прочности, пластичности, вязкости), физических (электропроводности, магнитных характеристик), радиационной стойкости и химических (коррозионной стойкости в разных средах) свойств.

Необходимый комплекс свойств обычно обеспечивается не только легированием, но и термической обработкой, позволяющей получать наиболее оптимальную структуру металла. Легированные стали дороже углеродистых, и поэтому применять их без термической обработки нерационально.

Применение легирующих элементов существенно влияет на себестоимость стали. При использовании тех или иных легирующих элементов руководствуются не только их влиянием на свойства стали, но и экономическими соображениями, в частности стоимостью добычи и получения, а также дефицитностью.

Основными легирующими элементами являются Cr, Ni, Mn, Si, W, Mo, V, Al, Cu, Ti, Nb, Zr, B. Часто сталь легируют не одним, а несколькими элементами, например Cr и Ni, получая хромоникелевую сталь, Cr и Mn – хромомарганцевую сталь, Cr, Ni, Mo, V – хромоникельмолибденованадиевую сталь.

Легирующие элементы, вступая во взаимодействие с железом и углеродом, могут участвовать в образовании различных фаз в легированных сталях:

- легированного феррита – твердого раствора легирующего элемента в Fe_α ;
- легированного аустенита – твердого раствора легирующего элемента в Fe_γ ;
- легированного цементита – твердого раствора легирующего элемента в цементите или при увеличении содержания легирующего элемента сверх определенного предела – специальных карбидов.

Если проанализировать с помощью двойных диаграмм состояния систему железо – легирующий элемент, как легирующие элементы влияют на расширение области γ -твердого раствора железа (легированного аустенита) и, наоборот, на сужение области γ -твердого раствора и соответственно расширение области α -твердого раствора, т. е. легированного феррита, то по этому влиянию все легирующие элементы можно разделить на две группы: *расширяющие* область γ -твердых растворов – аустенитообразующие легирующие элементы и *сужающие* γ -область (расширяющие область α -твердых растворов) – ферритообразующие легирующие элементы.

К числу аустенитообразующих легирующих элементов относятся Ni, Mn, Co, Cu, C, N. К числу ферритообразующих легирующих элементов относятся Cr, Si, Al, Mo, V, Ti, W, Nb, Zr.

При легировании сталей аустенитообразующими элементами в большом количестве может произойти полное "выклинивание" области α -Fe, и в этом случае стали будут иметь аустенитную структуру при комнатной температуре – *аустенитные* стали.

Наоборот, при легировании сталей ферритообразующими элементами в большом количестве может произойти "выклинивание" области γ -Fe, и стали приобретут чисто ферритную структуру – *ферритные* стали.

При комбинированном легировании сталей аустенитообразующими и ферритообразующими элементами структура стали будет состоять из аустенита и феррита, а стали будут аустенитно-ферритные.

В большинстве конструкционных сталей феррит при температуре эксплуатации является основной структурной составляющей, занимающей не менее 90 % объема металла. Поэтому от свойств феррита во многом зависят свойства стали в целом. Чем больше разница в атомных размерах железа и легирующего элемента, тем больше искажение кристаллической решетки, тем выше твердость, прочность, но ниже пластичность и особенно вязкость феррита (см. рис. 4.14).

8.2. КАРБИДЫ В ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ

Карбидообразующими легирующими элементами называют элементы, обладающие большим, чем железо, сродством к углероду. По возрастанию сродства к углероду и устойчивости карбидных фаз карбидообразующие элементы располагаются в следующий ряд: Fe – Mn – Cr – Mo – W – Nb – Zr – Ti. Чем устойчивее карбид, тем труднее он растворяется в аустените и выделяется при отпуске.

При введении в сталь в сравнительно небольшом количестве легирующий карбидообразующий элемент сначала растворяется в цементите, замещая часть атомов железа; при этом образуется легированный цементит, например $(\text{FeMn})_3\text{C}$. С увеличением содержания легирующего элемента сверх предела растворимости образуются специальные карбиды типа Cr_7C_3 , Mn_3C и др.

По строению кристаллической решетки различают карбиды двух типов. К карбидам первой группы относятся Fe_3C , Mn_3C , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , имеющие сложные кристаллические решетки. Такие карбиды недостаточно прочны и при нагреве в процессе термической обработки стали распадаются с образованием твердого раствора легирующих элементов в аустените.

Карбиды второй группы Mo_2C , WC , TiC имеют простые кристаллические решетки. Они характеризуются большей прочностью

и распадаются при более высоких температурах нагрева. Все карбиды обладают высокой твердостью, но твердость карбидов второй группы несколько выше твердости карбидов первой группы.

С повышением дисперсности карбидов растет твердость и прочность стали.

8.3. КЛАССИФИКАЦИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

Легированные стали классифицируют по структуре в равновесном состоянии, по структуре после охлаждения на воздухе, по количеству легирующих элементов и по назначению.

По равновесной структуре стали делятся на *доэвтектоидные* с избыточным ферритом в структуре, *эвтектоидные* с перлитной структурой, *заэвтектоидные* с избыточными карбидами и *ледебуритные стали*, в структуре которых присутствуют первичные карбиды, выделившиеся из жидкой стали. Последнее обстоятельство объясняется тем, что легирующие элементы сдвигают влево точки *S*, *E* диаграммы железо – углерод. Поэтому граница между перечисленными сталями проходит при меньшем содержании углерода по сравнению со значениями, указанными на диаграмме Fe – Fe₃C.

Учитывая, что некоторые элементы резко сужают или расширяют область γ -железа, кроме этих групп сталей различают *аустенитные* и *ферритные стали*.

Углеродистые стали бывают первых трех классов, легированные – всех шести классов.

По структуре после охлаждения на воздухе различают: *перлитные стали*, характеризующиеся низким содержанием легирующих элементов и соответственно невысокой устойчивостью переохлажденного аустенита; *мартенситные стали* со средним содержанием легирующих элементов и, соответственно, высокой устойчивостью аустенита и *аустенитные стали*, содержащие большое количество легирующих элементов и сохраняющие аустенитную структуру при комнатной температуре.

По количеству легирующих элементов различают *низколегированные стали*, содержащие до 2,5 % легирующих элементов, *среднелегированные* – от 2,5 до 10 % и *высоколегированные стали*, содержащие более 10 % легирующих элементов.

По назначению различают три группы сталей: *конструкционные* (машиностроительные и строительные), *инструментальные* (штамповые, для режущего и мерительного инструмента) и *стали с особыми физическими и химическими свойствами* (коррозионноустойчивые, жаропрочные, электротехнические, магнитные и др.).

8.4. МАРКИРОВКА СТАЛЕЙ ПО РОССИЙСКИМ И МЕЖДУНАРОДНЫМ СТАНДАРТАМ

Принципы маркировки сталей в России

В России принята буквенно-цифровая система маркировки легированных сталей. Каждая марка стали содержит определенное сочетание букв и цифр. Легирующие элементы обозначаются буквами русского алфавита: Х – хром, Н – никель, В – вольфрам, М – молибден, Ф – ванадий, Т – титан, Ю – алюминий, Д – медь, Г – марганец, С – кремний, К – кобальт, Ц – цирконий, Р – бор, Б – ниобий. Буква А в середине марки стали показывает содержание азота, а в конце марки – то, что сталь высококачественная.

Для конструкционных марок стали первые две цифры показывают содержание углерода в сотых долях процента. Если содержание легирующего элемента больше 1 %, то после буквы указывается его среднее значение в целых процентах. Если содержание легирующего элемента около 1 % или меньше, то после соответствующей буквы цифра не ставится.

В качестве основных легирующих элементов в конструкционных сталях применяют хром до 2 %, никель 1–4 %, марганец до 2 %, кремний 0,6–1,2 %. Такие легирующие элементы, как Мо, W, V, Ti, обычно вводят в сталь в сочетании с Cr, Ni с целью дополнительного улучшения тех или иных физико-механических свойств. В конструкционных сталях эти элементы обычно содержатся в следующих количествах, %: Мо 0,2–0,4; W 0,5–1,2; V 0,1–0,3; Ti 0,1–0,2.

Например, сталь 18ХГТ содержит, %: 0,17–0,23 С, 1,0–1,3 Cr, 0,8–1,1 Mn, около 0,1 Ti; сталь 38ХНЗМФА – 0,33–0,40 С, 1,2–1,5 Cr, 3,0–3,5 Ni, 0,35–0,45 Мо, 0,1–0,18 V; сталь 30ХГСА – 0,32–0,39 С, 1,0–1,4 Cr, 0,8–1,1 Mn, 1,1–1,4 Si.

В инструментальных сталях в начале обозначения марки стали ставится цифра, показывающая содержание углерода в десятых долях процента. Начальную цифру опускают, если содержание углерода около 1 % или более.

Например, сталь 3Х2В8Ф содержит, %: 0,3–0,4 С, 2,2–2,7 Cr, 7,5–8,5 W, 0,2–0,5 V; сталь 5ХНМ – 0,5–0,6 С, 0,5–0,8 Cr, 1,4–1,8 Ni, 0,19–0,30 Мо; сталь ХВГ – 0,90–1,05 С, 0,9–1,2 Cr, 1,2–1,6 W, 0,8–1,1 Mn.

Для некоторых групп сталей принимают дополнительные обозначения. Марки автоматных сталей начинаются с буквы А, подшипниковых – с буквы Ш, быстрорежущих – с буквы Р, электротехнических – с буквы Э, магнитотвердых – с буквы Е.

При маркировке электротехнических сталей (1211, 1313, 2211 и т. д.) первая цифра обозначает класс по структурному состоянию и виду прокатки, вторая – содержание кремния, третья – по- тери на гистерезис, четвертая – группу по основной нормируемой характеристике. Вместе три первые цифры означают тип стали, а четвертая – порядковый номер этого типа стали.

Марки стали для строительных конструкций обозначают С235, С245, С255, С345, С590К и т. д., где буква С означает, что сталь строительная, цифры – предел текучести проката, а буква К – вариант химического состава. Если в конце обозначения стоит буква Д, это значит, что сталь дополнительно легирована 0,15–0,30 % С_и, например С345Д.

Для изготовления рельсов широкой колеи типов Р75, Р65, Р50 применяют стали марок М76, М74, где буква М указывает мартеновский способ выплавки, а цифры – среднее содержание углерода в сотых долях процента.

В конце обозначения марок особо высококачественных сталей могут стоять буквы, показывающие способы ее дополнительного переплава. Буквы ВД означают, что с целью улучшения качества сталь была подвергнута вакуумно-дуговому переплаву, буква Ш – электрошлаковому, ПД – плазменно-дуговому, ВИ – вакуумно-индукционной выплавке.

Нестандартные легированные стали, выпускаемые заводом «Электросталь», обозначают сочетанием букв ЭИ (электро- сталь исследовательская) или ЭП (электросталь пробная). Легированную сталь, выпускаемую Златоустовским металлур- гическим заводом, маркируют буквами ЗИ, заводом «Днепро- спецсталь» – ДИ. Во всех случаях после сочетания букв идет порядковый номер стали, например ЭИ 417, ЭП 767, ЗИ 8, ДИ 8 и т. д. После освоения марки металлургическими и ма- шиностроительными заводами условные обозначения заменя- ет общепринятая маркировка, отражающая химический состав стали.

Литейные стали маркируются той же буквенно-цифровой сис- темой, как и деформируемые. Но в конце марки дополнительно ставится буква Л, что означает литейную сталь.

Жест в зависимости от назначения, качества поверхности и свойств делится на марки ЧЖК, ЧЖР, ГЖГ, ГЖР, ЭЖК, ЭЖК- Д, ЭЖР-Д. Буквы в обозначении марок означают: ЖК – жест консервная, ЖР – жест разного назначения, кроме тары для пищевых продуктов, Ч – черная, Г – горячего лужения, Э – элек- тротехнического лужения, Д – жест с дифференциальным по- крытием.

Особенности маркировки сталей в стандартах США*

Конструкционные стали. В соответствии с национальными стандартами ASTM (American Society for Testing Materials) и SAE (Society of Automotive Engineers) в США принята цифровая система маркировки конструкционных сталей, к которой в некоторых случаях добавляют буквы. Большинство сталей, за исключением коррозионностойких и жаростойких, маркируются четырехзначным числом. Первая цифра указывает основной легирующий элемент, вторая – его содержание в процентах, третья и четвертая соответствуют содержанию углерода в сотых долях процента. Первая цифра 1 принята для обозначения углеродистых сталей, в этом случае вторая цифра – 0. Например, сталь по ASTM-SAE марки 1015 соответствует стали марки 15 по российскому стандарту, а 1045 – марке 45.

Первая цифра 2 соответствует сталям легированным Ni; 3 – Ni и Cr; 4 – Mo и Cr, Mo и Ni; 5 – Cr; 6 – Cr и V; 7 – Cr, Al и V; 8 – Ni, Cr и Mo; 9 – также Ni, Cr и Mo.

Таким образом, сталь марки 5140 по ASTM-SAE соответствует российской стали марки 40X, а сталь 8625, легированная Ni–Cr–Mo, содержит, %: 0,23–0,28 C; 0,4–0,7 Ni; 0,4–0,6 Cr; 0,15–0,25 Mo; 0,15–0,35 Si; 0,7–0,9 Mn; 0,035 P; 0,040 S.

Если сталь должна обеспечивать необходимую прокаливаемость, то после цифр ставится буква H, например 8625H. Выплавка сталей в электропечах обозначается буквой E, располагаемой перед цифрами. В случае микролегирования бором между первой и второй парой цифр ставится буква B, например 94B15. Шарикоподшипниковые стали маркируют пятизначным числом, в котором три последние цифры соответствуют содержанию хрома в сотых долях процента.

Коррозионностойкие и жаростойкие стали маркируются трехзначным числом, в котором первая цифра соответствует сталям следующих систем легирования: 2xx – Cr–Mn–Ni с азотом; 3xx – Cr–Ni; 4xx – Cr; 5xx – Cr–Mo; 6xx – Cr–Ni–Mo, а также Cr–Mo с иными легирующими.

Например, сталь марки 202 содержит, %: 0,15 C, 17–19 Cr, 7,5–10,0 Mn, 4–6 Ni, 0,25 N; марки 304, %: 0,15 C, 18 Cr, 8–10,5 Ni.

Химические составы некоторых сталей, применяемых в США, представлены в табл. 8.1–8.3.

* Используемые материалы: Международный транслятор современных сталей и сплавов /Под ред. Киршенбаума В. С. – М., 1992; *Лебедев В. В., Литвак В. А.* //Балтийские металлы. – 1998. № 3, 4.

Т а б л и ц а 8.1

Химический состав конструкционных сталей США, %

Марка стали	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
				Не более				
1010	0,08–0,13	0,20–0,35	0,30–0,60	0,04	0,05	–	–	–
1020	0,17–0,24	0,20–0,35	0,30–0,60	0,04	0,05	–	–	–
1034	0,31–0,39	0,20–0,35	0,50–0,80	0,04	0,05	–	–	–
1045	0,40–0,51	0,20–0,35	0,60–0,90	0,04	0,05	–	–	–
1060	0,54–0,66	0,20–0,35	0,60–0,90	0,04	0,05	–	–	–
1070	0,64–0,76	0,20–0,35	0,60–0,90	0,04	0,05	–	–	–
4130	0,80–0,33	0,20–0,35	0,40–0,60	0,04	0,04	0,80–1,10	0,15–0,25	–
4150	0,48–0,53	0,20–0,35	0,80–1,05	0,04	0,04	0,80–1,10	0,15–0,25	–
5145	0,43–0,48	0,20–0,35	0,70–0,90	0,04	0,04	0,70–0,90	–	–
51100	0,95–1,10	0,20–0,35	0,25–0,46	0,025	0,025	0,90–1,15	–	–
8620	0,18–0,23	0,20–0,35	0,70–0,90	0,04	0,04	0,40–0,60	0,15–0,25	0,40–0,70
8650	0,48–0,53	0,20–0,35	0,75–1,00	0,04	0,04	0,40–0,60	0,15–0,25	0,40–0,70
9310	0,08–0,13	0,20–0,35	0,45–0,65	0,025	0,025	1,00–1,40	0,08–0,5	3,00–3,50

Т а б л и ц а 8.2

Химический состав инструментальных сталей США, %

Обозначения по стандарту США	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	W
H11	0,35	1,00	0,30	5,00	1,50	0,40	–
M3	1,15	0,30	0,30	4,00	5,25	3,25	5,75
T1	0,70	0,30	0,30	4,10	–	1,10	18,00
W1-0,8C Commercial	0,70–0,85	< 0,35	< 0,35	< 0,20	–	–	–
W1-1,0 C Extra	0,95–1,10	< 0,35	< 0,35	–	–	–	–
W1-1,2 C Standart	1,10–1,30	< 0,35	< 0,35	< 0,15	–	–	–
W2-0,9 C-V Commercial	0,85–0,95	< 0,35	< 0,35	< 0,20	–	0,15–0,35	–
W2-1,0 C-V Extra	0,95–1,10	< 0,35	< 0,35	–	–	0,15–0,35	–
W2-1,0 C-V Standart	0,95–1,10	< 0,35	< 0,35	< 0,15	–	0,15–0,35	–

Т а б л и ц а 8.3

Химический состав коррозионностойких и жаропрочных сталей США, %

Марка стали	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	Прочие
				Не более					
301	< 0,15	< 1,00	< 2,00	0,030	0,045	16,0–18,0	6,0–8,0	–	–
302	< 0,15	< 1,00	< 2,00	0,030	0,045	17,0–19,0	8,0–10,0	–	–
304	< 0,08	< 1,00	< 2,00	0,030	0,045	18,0–20,0	8,0–12,0	–	–
309	< 0,20	< 1,00	< 2,00	0,030	0,045	22,0–24,0	12,0–15,0	–	–
430	< 0,12	< 1,00	< 1,00	0,030	0,040	14,0–18,0	–	–	–
446	< 0,20	< 1,00	< 1,50	0,030	0,040	23,0–27,0	–	–	N < 0,25
501	> 0,10	< 1,00	< 1,00	0,030	0,040	4,0–6,0	–	0,40–0,65	–

Маркировка сталей в Германии

Согласно DIN (Deutsche Industrienorm) в Германии буквенно-цифровая система маркировки проводится в соответствии с классификацией сталей по степени легирования и режимам термической обработки. Национальный стандарт Германии осуществляет маркировку сталей двумя способами.

Первый способ – с помощью цифр, обозначающих номер материала. Первая цифра характеризует способ производства стали: 0 – способ не играет роли или не определен; 1 – томасовская кипящая сталь; 2 – томасовская спокойная сталь; 3 – кипящая сталь иного способа производства; 4 – спокойная сталь иного способа производства; 5 – кипящая мартеновская сталь; 6 – спокойная мартеновская сталь; 7 – кипящая кислородно-конвертерная сталь; 8 – спокойная кислородно-конвертерная сталь; 9 – сталь электровыплавки.

Вторая цифра характеризует особенности обработки стали: 0 – без обработки или состояние после прокатки иликовки; 1 – после нормализации; 2 – после смягчающего отжига;

3 – после отжига с целью улучшения обрабатываемости резанием; 4 – после отжига с целью повышения вязкости; 5 – после улучшения; 6 – после закалки; 7 – после холодной деформации; 9 – после специальной обработки.

Классификация сталей приведена ниже.

Рядовые и конструкционные стали

- 00 Торговые и низкие сорта
- 01 Обычные нелегированные с содержанием углерода менее 0,30 %
- 02 Обычные конструкционные нелегированные с содержанием углерода менее 0,30 %
- 03 Нелегированные качественные с содержанием углерода менее 0,10 %
- 04 То же свыше 0,1 до 0,30 %
- 05 « « свыше 0,30 % до 0,60 %
- 06 Нелегированные качественные с содержанием углерода свыше 0,60 %
- 07 Нелегированные качественные с пониженным содержанием фосфора и серы
- 08 Легированные качественные стали с содержанием углерода менее 0,30 %

Улучшаемые стали, нелегированные стали

- 10 Стали с особыми физическими свойствами
- 11 Конструкционные с содержанием углерода менее 0,50 %
- 12 То же более 0,50 %
- 13 –
- 14 –
- 15 Инструментальные 1 группа качества

- 16 Инструментальные 2 группа качества
- 17 То же 3 группа качества
- 18 Инструментальные стали специального назначения
- 19 –

Легированные, инструментальные стали

- 20 Cr
- 21 Cr–Si, Cr–Mn, Cr–Mn–Si
- 22 Cr–V, Cr–V–Si, Cr–V–Mn, Cr–V–Si
- 23 Cr–Mo, Cr–Mo–V
- 24 W, Cr–W
- 25 W–V, Cr–W–V
- 26 W кроме классов 24, 25, 27
- 27 Стали с никелем
- 28 Остальные сплавы
- 29 –

Разные стали

- 30 –
- 31 –
- 32 Быстрорежущие с кобальтом
- 33 То же без кобальта
- 34 Износостойкие
- 35 Шарикоподшипниковые
- 36 Железные материалы с особыми физическими свойствами, сплавы с особыми магнитными свойствами без кобальта кроме сплавов Ni–Al
- 37 Железные сплавы с особыми физическими свойствами, сплавы с особыми магнитными свойствами с кобальтом и сплавы Ni–Al
- 38 Железные материалы с особыми физическими свойствами, остальные сплавы без Ni
- 39 То же с Ni

Химические сплавы

- 40 Коррозионностойкие стали с 2 % Ni без молибдена и особых присадок
- 41 То же с молибденом и особыми присадками
- 42 –
- 43 Коррозионностойкие стали с 2 % Ni без молибдена и особых присадок
- 44 То же с молибденом и особыми присадками
- 45 Коррозионностойкие стали с 2% Ni и особыми присадками
- 46 –
- 47 Жаростойкие с менее 2 % Ni
- 48 То же с более 2 % Ni
- 49 Высокотемпературные материалы

Конструкционные стали

- 50 Mn–Si–Cu
- 51 Mn–Si, Mn–Cr
- 52 Mn–Cu, Mn–V, Si–V, Mn–Si–V

53	Mn-Ti, Si-Ti, Mn-Si-Ti, Mn-Si-Zr
54	Mn (включая Mn, Si), Nb, Ti, V, W, Cr-W, Cr-V-W
55	—
56	Ni
57	Cr-Ni с содержанием хрома не менее 1 %
58	То же свыше 1 до 1,5 %
59	« « свыше 1,5 до 2 %
60	« « свыше 2 до 3 %
61	—
62	Ni-Si, Ni-Mn, Ni-Cu
63	Ni-Mo, Ni-Mo-Mn, Ni-Mo-V, Ni-V-Mn, Ni-Cu-Mo
64	—
65	Cr-Ni-Mo с содержанием молибдена менее 0,4 % и никеля менее 2 %
66	То же и никеля более 2 и менее 3,5 %
67	« « и никеля более 3,5 и менее 5 %
68	Cr-Ni-V, Cr-Ni-W, Cr-Ni-V-W
69	Cr-Ni кроме классов 57-68
70	Cr
71	Cr-Si, Cr-Mn, Cr-Si-Mn
72	Cr-Mo с содержанием молибдена менее 0,35 %
73	То же более 0,35 %
74	—
75	Cr-V с содержанием хрома менее 2 %
76	То же более 2 %
77	Cr-Mo-V
78	—
79	Cr-Mn-Mo, Cr-Mn-Mo-V
80	Cr-Si-Mo, Cr-Si-Mn-Mo, Cr-Si-Mo-V, Cr-Si-Mn-Mo-V
81	Cr-Si-V, Cr-Mn-V
82	Cr-Mo-W, Cr-Mo-W-V
83	—
84	Cr-Si-Ti, Cr-Mn-Ti, Cr-Si-Mn-Ti
86	Азотируемые
90	Особые виды
99	—

Второй способ – обозначение с помощью букв и цифр. Этот вид обозначения предусматривает классификацию сталей по степени легирования и виду термической обработки.

Углеродистые неулучшаемые стали. В начале марки располагается заглавная буква, отражающая вид раскисления стали: U – кипящая сталь; R – полуспокойная или спокойная сталь, раскисленная марганцем и кремнием; RR – сталь, раскисленная кремнием, марганцем и алюминием по специальной технологии.

Далее следует индекс St и трехзначное число, характеризующее минимальный предел прочности при комнатной темпера-

туре в Н/мм². Далее указывается номер группы качества, которая может быть 1, 2 и 3, при этом группа 3 отличается более низким содержанием фосфора, серы и углерода. Между пределом прочности и группой качества ставится дефис. Указанные четыре обозначения формируют основу марки, однако возможно и указание дополнительных данных. Буквы, которые ставятся в самом начале марки, обозначают способ выплавки: Е – сталь электропечной выплавки; М – сталь, выплавленная в мартеновской печи; V – сталь, выплавленная с применением продувки кислородом.

Заглавная буква Z, расположенная между первым и вторым обозначением, свидетельствует о пригодности данной стали для волочения. В тех случаях, когда сталь может быть подвергнута штамповке или ковке, между первым и вторым обозначением размещается буква Р.

Сталь, предназначенная для производства труб, обозначается буквами Ро, которые также располагаются между первым и вторым обозначением.

Сталь, поставляемая в состоянии после прокатки, маркируется в конце марки буквой U, а после нормализации – буквой N.

Углеродистые качественные стали. Данный класс сталей маркируется буквой С в начале обозначения, далее располагается число, отражающее содержание углерода, умноженное на 100.

Углеродистые улучшаемые стали маркируются буквами Sk в начале обозначения, далее следует число, отражающее содержание углерода, умноженное на 100.

Низколегированные качественные стали маркируются в начале числом, соответствующим содержанию углерода в стали, умноженному на 100; далее указываются химические символы важнейших легирующих элементов, далее – числа, соответствующие содержанию элементов, умноженному на коэффициент, приведенный ниже:

Легирующие элементы	Коэффициент
Cr, Co, Mn, Ni, Si, W	4
Al, Cu, Mo, Ti, V	10
P, S, N	100

Высоколегированные стали маркируются в начале обозначения буквой X, далее следует число, соответствующее содержанию углерода, умноженному на 100, далее химические символы важнейших легирующих элементов и числа, отражающие среднее содержание легирующих элементов.

Стали для особых областей применения

Мягкие углеродистые стали для холоднокатаной полосы маркируются буквами St в начале обозначения, далее следуют цифры от 0 до 4, соответствующие чистоте стали (в отношении ограничений по содержанию серы и фосфора).

Нестареющие стали маркируются в начале обозначения буквой А, далее следуют буквы St, далее числа, соответствующие минимальному гарантированному пределу прочности.

Стали для катанки маркируются буквой D в начале обозначения, далее следует число, соответствующее содержанию углерода.

Стали для котельного листа маркируются буквой Н в начале обозначения, далее следуют римские цифры от I до IV, отражающие содержание углерода и марганца.

Магнитомягкие стали маркируются буквой R в начале обозначения, далее следует химический символ основного элемента (железо, кремний или никель), далее числа, соответствующие величине коэрцитивной силы в $\sigma/\text{см}$, умноженной на 100.

Динамные и трансформаторные стали маркируются римской цифрой (от I до IV) и числом, отражающим величину азотных потерь (B_r /кг).

Литейные стали маркируются буквами GS в начале обозначения, далее идет маркировка, аналогичная маркировке углеродистых, низколегированных улучшаемых, высокоуглеродистых сталей.

Маркировка сталей по национальным стандартам Японии

Согласно JIS (Japanese Industrial Standard) марки конструкционных сталей формируются из нескольких прописных букв и однозначного, двузначного или трехзначного числа.

- 1 Углеродистые рядовые стали SSxxx, где xxx – трехзначное число, указывающее минимальный предел прочности (МПа), например SS140
- 2 Углеродистая сталь гарантированного химического состава SxxC, где xx – двузначное число, указывающее среднее содержание углерода в сотых долях процента, умноженное на 100, например S20C (среднее содержание углерода 0,20 %)
- 3 Автоматная сталь SUMx, где x – однозначное число, указывающее порядковый номер стали в группе
- 4 Углеродистая сталь для поковок SFxxx, где xxx – трехзначное число, выражающее минимальный предел прочности (МПа), например SF420

- 5 Арматурная сталь SSDxxx и SRDxxx, где xxx – трехзначное число, выражающее минимальный предел прочности. Средние буквы S и R обозначают расположение ребер на поверхности арматурной стали
- 6 Углеродистая сталь для заклепок SVxx, где xx – двузначное число, выражающее минимальный предел прочности
- 7 Углеродистая сталь для цепей SBC
- 8 Сталь для горячекатаного листа SPNx, где x – порядковый номер стали в группе
- 9 Сталь для холоднокатаного листа SNCx, где x – порядковый номер стали в группе
- 10 Сталь для холоднокатаной полосы SPMx, где x – заглавная буква, обозначающая степень упрочнения
- 11 Пружинная сталь для холоднокатаной полосы SKx, где x – порядковый номер стали в группе
- 12 Сталь для катанки SMRMx, где x – порядковый номер стали в группе
- 13 Сталь для трубопроводов высокого давления STPxxx, где xxx – трехзначное число, указывающее минимальный предел прочности (МПа)
- 14 Сталь для труб высокого давления STSxxx, где xxx – трехзначное число, указывающее минимальный предел прочности (МПа)
- 15 Углеродистая сталь для котельных труб STBxxx, где xxx – трехзначное число, указывающее минимальный предел прочности (МПа)
- 16 Для котельных труб локомотивов STL
- 17 Легированная сталь для котельных труб STBAxx, где xx – двузначное число, обозначающее класс стали
- 18 Сталь для труб, применяемых в химической промышленности, STCxxx, где xxx – трехзначное число, обозначающее предел прочности (МПа)
- 19 Углеродистая сталь для труб, применяемых в конструкциях, STKxxx, где xxx – трехзначное число, указывающее минимальный предел прочности (МПа)
- 20 Легированная сталь для труб, применяемых в конструкциях, STKSx, где x – число, обозначающее класс стали
- 21 Сталь для труб, работающих при низких температурах, STBLxxx, где xxx – трехзначное число, указывающее минимальные предел прочности (МПа)
- 22 Пружинная сталь SUPx, где x – порядковый номер стали в группе
- 23 Шарикоподшипниковая сталь SUSx, где x – порядковый номер стали в группе

- 24 Никельхромистая улучшаемая конструкционная сталь SNCx, где x – порядковый номер стали в группе
- 25 Никельхромистая цементуемая конструкционная сталь SNCxx, где xx – двузначное число, обозначающее порядковый номер стали в группе
- 26 Никельхромомолибденовая улучшаемая конструкционная сталь SNCMx, где x – порядковый номер стали в группе
- 27 Никельхромомолибденовая цементуемая конструкционная сталь SNCMxx, где xx – двузначное число, обозначающее порядковый номер стали в группе
- 28 Хромистая улучшаемая конструкционная сталь SCrx, где x – порядковый номер стали в группе
- 29 Хромистая цементуемая конструкционная сталь SCrxx, где xx – двузначное число, обозначающее порядковый номер стали в группе
- 30 Хромомолибденовая улучшаемая конструкционная сталь SCMx, где x – порядковый номер стали в группе
- 31 Хромомолибденовая цементуемая конструкционная сталь SCMxx, где xx – двузначное число, обозначающее порядковый номер стали в группе
- 32 Алюминийхромомолибденовая азотируемая сталь SACM
- 33 Коррозионнотойкая сталь SUSx, где x – порядковый номер стали в группе
- 34 Жаростойкая сталь SUHx, где x – порядковый номер стали в группе

Ниже приведен многоязычный терминологический словарь сталей, широко используемых промышленностью (табл. 8.4).

Т а б л и ц а 8.4

Обозначения сталей

№	Стали (назначение) Type of steels (appointment)	№	Стали (назначение) Type of steels (appointment)
1	<i>Сталь автоматная</i> E – free cutting (free mashinging) D – Automatenstahl F – acier de decolletage	3	<i>Сталь быстрорежущая</i> E – higt speed steel D – Schnell (arbeits) stahl F – acier (a cjupe) rapide
2	<i>Сталь арматурная</i> E – reinforcing steel D – Beton (form) stahl F – acier a beton	4	<i>Сталь высокопрочная</i> E – high-strength steel D – hochfester Stahl F – acier a haute resistance

№	Стали (назначение) Type of steels (appointment)	№	Стали (назначение) Type of steels (appointment)
5	<i>Сталь для глубокой вытяжки</i> E – deep drawing steel D – Tiefziehstahl F – acier pour emboutissage profond	12	<i>Сталь инструментальная</i> E – tool steel D – Werkzeugstahl F – acier a outils
6	<i>Сталь для магистральных трубопроводов</i> E – pipe-line steel D – Stahl fur Hochdruckgasleitungen, Leitungsrohrstahl, Pipe-line-Stahl F – acier pour pipe-line	13	<i>Сталь конструкционная</i> E – structural steel D – Baustahl, Konstruktionsstahl F – acier de construction
7	<i>Сталь для поверхностной закалки</i> E – steel for superficial hardening D – Stahl fur Oberflächenhärtung F – acier pour trempe superficielle	14	<i>Сталь коррозионностойкая</i> E – corrosion-resistant steel D – korrosionsbestandigen Stahl F – acier resistant a la corrosion
8	<i>Сталь для холодного выдавливания</i> E – steel for cold extrusion D – Kaltfliesspress-stahl F – acier pour extrusion a froid	15	<i>Сталь нержавеющая</i> E – stainlees steel D – nichtrostender (rostfreier) Stahl F – acier inoxydable
9	<i>Сталь жаропрочная</i> E – high-temperature steel D – warmfester Stahl F – acier resistant a chaud	16	<i>Сталь подшипниковая</i> E – bearing steel D – Lagerstahl F – acier pour paliers a roulement
10	<i>Сталь жаростойкая</i> E – heat-resistant steel D – hitzebestandiger Stahl F – acier refractaire	17	<i>Сталь пружинная</i> E – spring steel D – Federstahl F – acier a ressorts
11	<i>Сталь износостойкая</i> E – wear resistant steel D – verschleissfester Stahl F – acier resistant a l'usure	18	<i>Сталь рельсовая</i> E – rail steel D – Schienenstahl F – acier a rails

№	Стали (назначение) Type of steels (appointment)	№	Стали (назначение) Type of steels (appointment)
19	<i>Сталь строительная</i> E – building steel D – Baustahl F – acier de construction	22	<i>Сталь трансформаторная</i> E – transformer steel D – Transformatorenstahl F – acier pour transforma- teurs
20	<i>Сталь судостроительная (ли- стовая)</i> E – ship plate D – Schiffsblech F – tole navale	23	<i>Сталь шарикоподшипни- ковая</i> E – ball-bearing steel D – Kugellagerstahl F – acier pour roulements a billes
21	<i>Сталь теплостойкая</i> E – heat resistant steel B – warmfester Stahl F – acier resistance a la chaleur	24	<i>Сталь штамповая</i> E – die steel D – Gesenkstahl F – acier pour bouterolles et etampes
E – Англ., D – Нем., F – Франц.			

Г л а в а 9

ЧУГУНЫ

9.1. РАЗНОВИДНОСТИ ЧУГУНОВ

Сплавы железа с углеродом, содержащие более 2,14 % С, называются чугунами. В отличие от стали чугуны имеют более высокое содержание углерода, заканчивают кристаллизацию образованием эвтектики, обладают низкой способностью к пластической деформации и высокими литейными свойствами. Их технологические свойства обусловлены наличием эвтектики в структуре. Стоимость чугунов ниже стоимости стали.

Чугуны выплавляют в доменных печах, вагранках и электропечах.

Выплавляемые в доменных печах чугуны бывают передельными, специальными (ферросплавы) и литейными. Передельные и специальные чугуны используют для последующей выплавки стали и чугуна. В вагранках и электропечах переплавляют литейные чугуны. Около 20 % всего выплавляемого чугуна используют

для изготовления литья. В литейном чугуна обычно содержится не более 4,0 % С. Кроме углерода обязательно присутствуют примеси S, P, Mn, Si, причем в значительно большем количестве, чем в углеродистой стали.

В зависимости от формы выделения углерода различают следующие виды чугунов.

1. Белый чугун, в котором весь углерод находится в связанном состоянии в виде цементита Fe_3C . Чугун в изломе имеет белый цвет и характерный блеск.

2. Половинчатый чугун, в котором основное количество углерода (более 0,8 %) находится в виде цементита. Чугун имеет структуру перлита, ледебурита и пластинчатого графита.

3. Серый чугун, в котором весь углерод или его большая часть находится в свободном состоянии в виде пластинчатого графита, а содержание углерода в связанном состоянии в виде цементита составляет не более 0,8 %.

4. Чугун с отбеленной поверхностью, в котором основная масса металла имеет структуру серого чугуна, а поверхностный слой – белого чугуна. Отбеленный слой получают в толстостенных массивных деталях при литье их в металлические формы. По мере удаления от поверхности вследствие уменьшения скорости охлаждения структура белого чугуна постепенно переходит в структуру серого. Чугун поверхностного слоя в микроструктуре содержит много твердого и хрупкого цементита, который хорошо сопротивляется износу. Поэтому чугуны с отбеленной поверхностью используют для деталей с высокой износостойкостью, для валков прокатных станов, мукомольных валов, вагонных колес с отбеленным ободом, лемехов плугов с отбеленным носком и лезвием. Отбел может достигаться путем местного увеличения скорости охлаждения за счет установки в литейную форму холодильников в виде металлических вставок.

5. Высокопрочные чугуны, в которых графит имеет шаровидную форму.

6. Ковкие чугуны, в которых углерод находится в виде хлопьевидного графита, получают из белых чугунов путем отжига.

9.2. ПРОЦЕСС ГРАФИТИЗАЦИИ ЧУГУНОВ

Графитизацией называется процесс выделения графита при кристаллизации или охлаждении сплавов железа с углеродом. Графит может образовываться как из жидкой фазы при затвердевании чугуна, так и из твердой фазы. Образование графита иллюстрирует диаграмма состояния системы Fe – C. Ниже линии $C'D'$ образуется первичный графит, по линии $E'C'F'$ – эвтектический графит и по линии $P'S'K'$ – эвтектоидный графит (см. рис. 6.6).

Графитизация чугуна зависит от ряда факторов. К ним относятся присутствие в чугуне центров графитизации, скорость охлаждения и химический состав чугуна.

Образование графита в затвердевшем чугуне энергетически маловероятно, так как рост свободной энергии при образовании новой межфазной поверхности больше, чем ее уменьшение при кристаллизации. Работа образования зародышей графита облегчается при наличии центров графитизации – различных мельчайших включений и примесей, взвешенных в жидкой фазе и аустените. Такие мельчайшие частицы могут состоять из оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , нитридов типа AlN или представлять собой нерастворившиеся частицы графита. Параметры кристаллической решетки центров графитизации должны быть близки к параметрам кристаллической решетки графита.

Влияние скорости охлаждения обусловлено тем, что графитизация чугуна является диффузионным процессом и протекает медленно. Значительная длительность процесса графитизации обусловлена необходимостью реализации нескольких стадий: образования центров графитизации в жидкой фазе или аустените, диффузии атомов углерода к центрам графитизации и роста выделений графита. При графитизации цементита добавляется необходимость предварительного распада Fe_3C и растворения углерода в аустените. Чем медленнее охлаждение чугуна, тем большее развитие получает процесс графитизации.

В одной и той же отливке чугун может иметь различную структуру. В тонких частях отливки, где выше скорость кристаллизации и охлаждения, чугун имеет меньшую степень графитизации, чем в массивных. Быстрое охлаждение способствует получению белого чугуна, медленное – серого чугуна.

В некоторых случаях для достижения высокой твердости и сопротивления износу специально получают отбеленную зону в чугунной отливке. Для этого в литейную форму вставляют металлические холодильники, обеспечивающие высокую скорость затвердевания и охлаждения с образованием цементита. Так поступают при отливке чугунных лемехов, устанавливая холодильники в тех местах, где расположены лезвие и носок.

Из примесей, входящих в состав чугуна, наиболее сильное положительное влияние на графитизацию оказывает кремний. Содержание кремния в чугуне может составлять от 0,5 до 4–5 %. Меняя содержание кремния, можно получать чугуны, совершенно различные по структуре и свойствам. По приведенной на рис. 9.1 диаграмме можно прогнозировать структуру в зависимости от содержания углерода и кремния, а также толщины отливки.

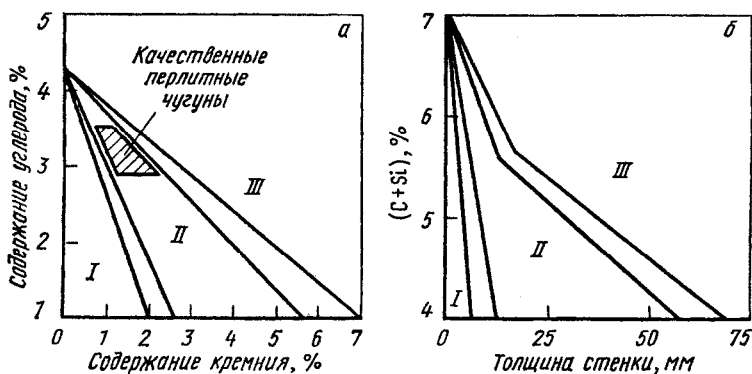


Рис. 9.1. Структурные диаграммы для чугунов:

а – влияние содержания углерода и кремния на структуру чугуна при толщине стенки отливки 50 мм; *б* – влияние скорости охлаждения (толщины стенки отливки) и суммы C + Si на структуру чугуна; I – белые; II – серые перлитные; III – серые ферритные чугуны

Из других элементов, входящих в состав чугуна, наиболее важную роль играют марганец, сера и фосфор.

Марганец препятствует графитизации, увеличивая склонность чугуна к отбеливанию. Содержание марганца в чугуне обычно не превышает 0,5–1,0 %.

Сера – вредная примесь в чугуне. Ее отбеливающее влияние в 5–6 раз выше, чем марганца. Кроме того, сера снижает жидкотекучесть, способствует образованию газовых пузырей, увеличивает усадку и склонность к образованию трещин.

Роль примеси фосфора в чугуне существенно отличается от действия, которое он оказывает в стали. Хотя фосфор почти не влияет на графитизацию, он является полезной примесью, увеличивая жидкотекучесть серого чугуна за счет образования легкоплавкой (950–980 °С) фосфидной эвтектики.

Обычно используют чугуны следующего химического состава, %: 3,0–3,7 C, 1–3 Si, 0,5–1,0 Mn, менее 0,3 P и 0,15 S.

Иногда в чугун вводят легирующие элементы (Ni, Cr и др.), улучшая его свойства. В России имеются Орско-Халиловское и Елизаветинское рудные месторождения, дающие природнолегированные чугуны, содержащие, %: до 3 Cr, 1 Ni, 0,2 Ti или 0,2 V.

Таким образом, основными факторами, определяющими степень графитизации чугуна, являются содержание углерода, кремния и скорость охлаждения. Регулируя химический состав и скорость охлаждения в соответствии с диаграммой рис. 9.1, б, можно получить в отливке нужную структуру чугуна.

9.3. МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЧУГУНА

Микроструктура чугуна состоит из металлической основы и графитных включений. Свойства чугуна зависят от свойств металлической основы и характера включений графита.

Металлическая основа может быть перлитной, когда 0,8 % C находится в виде цементита, а остальной углерод – в виде графита; феррито-перлитной, когда количество углерода в виде цементита менее 0,8 %, и ферритной. Структура металлической основы определяет твердость чугуна.

Графит чугуна бывает пластинчатым (серый чугун), хлопьевидным (ковкий чугун) и шаровидным (высокопрочный чугун). На рис. 9.2 обобщена классификация чугуна по строению металлической основы и форме феррита.

Микроструктура чугунов показана на рис. 9.3–9.6. По сравнению с металлической основой графит имеет низкую прочность. Поэтому места его залегания можно считать нарушениями сплошности. Таким образом, чугун можно рассматривать как сталь, пронизанную включениями графита, ослабляющими его металлическую основу.

Поэтому серый чугун имеет низкие характеристики механических свойств (σ_b , δ , ψ) при испытаниях на растяжение. Включения

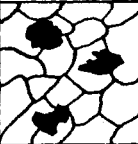
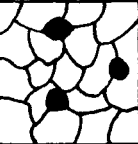
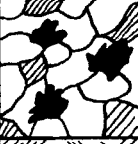
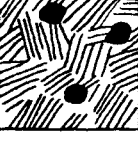
<i>Металлическая основа</i>	<i>Форма графитных включений</i>		
	<i>Пластинчатая</i>	<i>Хлопьевидная</i>	<i>Шаровидная</i>
<i>Феррит</i>			
<i>Феррит+ перлит</i>			
<i>Перлит</i>			

Рис. 9.2. Классификация чугуна по структуре металлической основы и форме графитных включений (схемы структур)

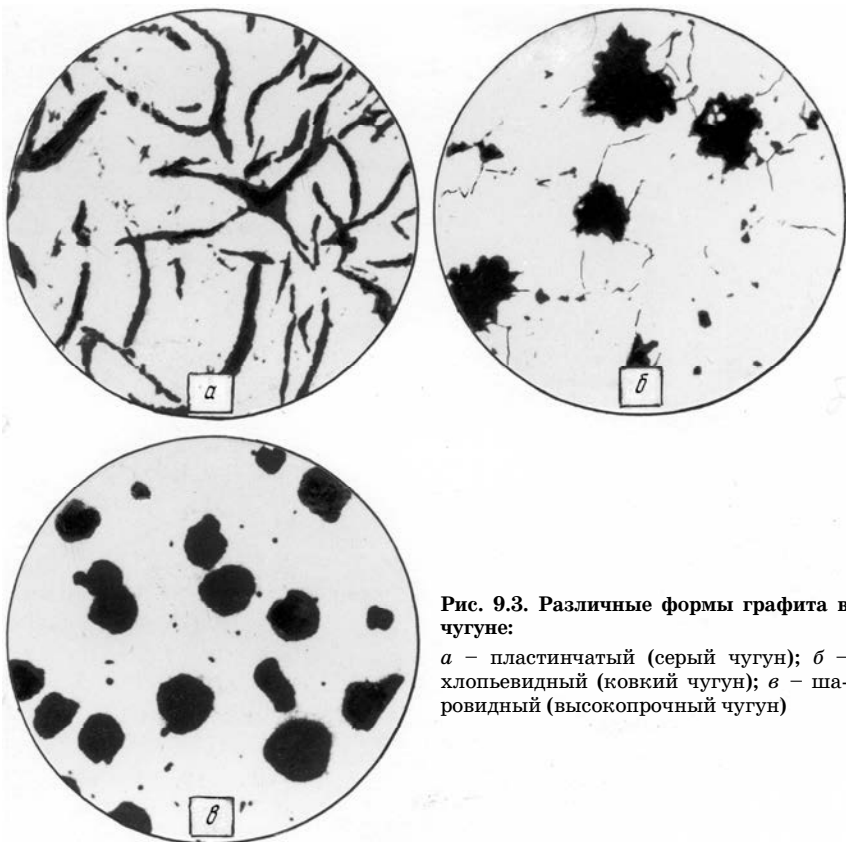


Рис. 9.3. Различные формы графита в чугунах:

а – пластинчатый (серый чугун); *б* – хлопьевидный (ковкий чугун); *в* – шаровидный (высокопрочный чугун)

графита играют роль концентраторов напряжений, поэтому работа удара близка к нулю. Вместе с тем твердость и прочность при испытаниях на сжатие, зависящие от свойств металлической основы, у чугуна достаточно высоки.

Однако серый чугун с пластинчатой формой графита имеет и ряд преимуществ. Он позволяет получать дешевое литье, так как при низкой стоимости обладает хорошей жидкотекучестью и малой усадкой. Включения графита делают стружку ломкой, поэтому чугун легко обрабатывается резанием. Благодаря смазывающему действию графита чугун обладает хорошими антифрикционными свойствами. Чугун имеет высокие демпфирующие свойства, он хорошо гасит вибрации и резонансные колебания.

Серый чугун маркируется буквами СЧ и цифрами, характеризующими величину временного сопротивления при испытаниях на растяжение. Марки и механические свойства серых чугунов,

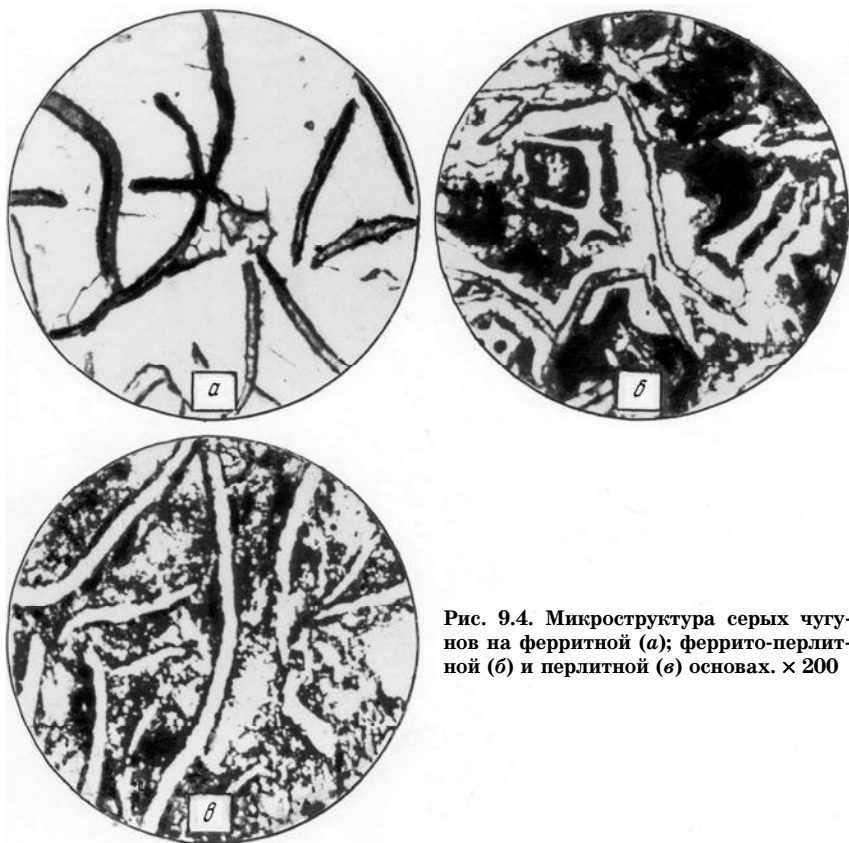


Рис. 9.4. Микроструктура серых чугунов на ферритной (а); феррито-перлитной (б) и перлитной (в) основах. $\times 200$

а также их ориентировочный химический состав приведены в табл. 9.1.

Таблица 9.1

Механические свойства и химический состав (%) серых чугунов (ГОСТ 1412–85)

Марка чугуна	σ_b , МПа, не менее	Твердость НВ, не более	C	Si	Mn	P	S
						Не более	
СЧ 10	100	190	3,5–3,7	2,2–2,6	0,5–0,8	0,3	0,15
СЧ 15	150	210	3,5–3,7	2,0–2,4	0,5–0,8	0,2	0,15
СЧ 20	200	230	3,3–3,5	1,4–2,4	0,7–1,0	0,2	0,15
СЧ 25	250	245	3,2–3,4	1,4–2,4	0,7–1,0	0,2	0,15
СЧ 30	300	260	3,0–3,2	1,3–1,9	0,7–1,0	0,2	0,12
СЧ 35	350	275	2,9–3,0	1,2–1,5	0,7–1,1	0,2	0,12

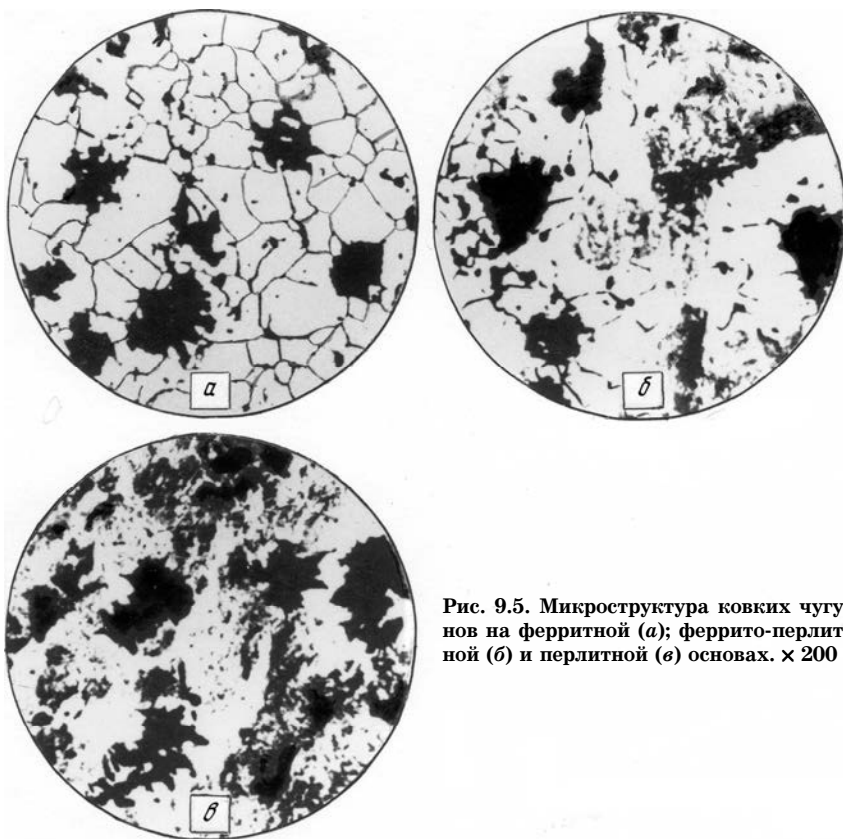


Рис. 9.5. Микроструктура ковких чугунов на ферритной (а); феррито-перлитной (б) и перлитной (в) основах. $\times 200$

По мере округления графитных включений их отрицательная роль как надрезов металлической основы снижается, и механические свойства чугуна растут. Округленная форма графита достигается модифицированием. Модификаторами чугуна служат SiCa, FeSi, Al, Mg.

При использовании в качестве модификатора магния, вводимого перед разливкой в количестве до 0,5 %, получают *высокопрочный чугун* с шаровидной формой включений графита. Магний обычно вводят в автоклавах. Действие магния объясняют увеличением поверхностного натяжения графита и образованием микропузырьков пара, в которые диффундирует углерод.

Маркируется высокопрочный чугун буквами ВЧ и цифрами, характеризующими величину временного сопротивления, например ВЧ 35.

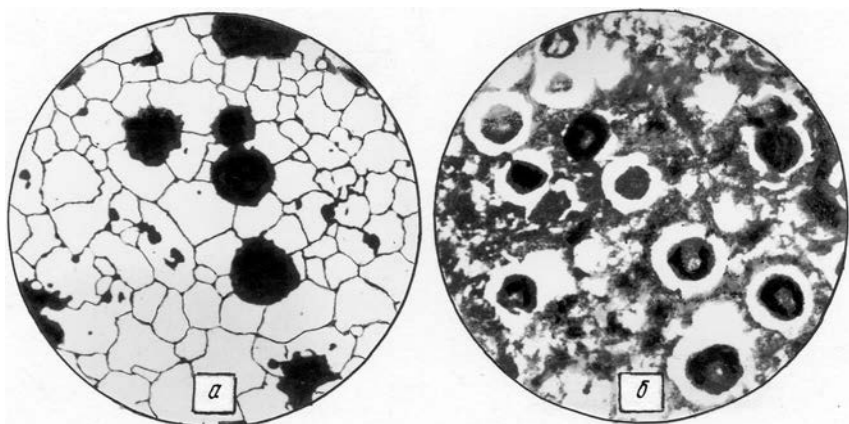


Рис. 9.6. Микроструктура высокопрочных чугунов на ферритной (а) и феррито-перлитной (б) основах. $\times 200$

Механические свойства некоторых высокопрочных чугунов приведены в табл. 9.2. Из высокопрочных чугунов изготавливают ответственные детали: зубчатые колеса, коленчатые валы.

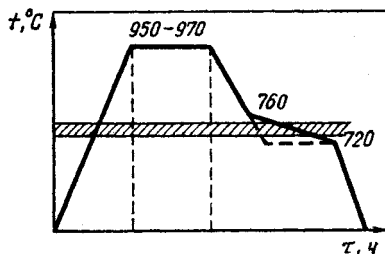
Название *ковкие чугуны* условно, изделия из них получают литьем, и пластической деформации они не подвергаются. Ковкий чугун получают из белого путем графитизирующего отжига (рис. 9.7). Графит в ковком чугуне имеет форму хлопьев. Состав ковкого чугуна, %, довольно стабилен: 2,2–3,0 С; 0,7–1,5 Si; 0,2–0,6 Mn; 0,2 Р; 0,1 S. Из-за низкого содержания углерода ковкий чугун обычно выплавляют не в вагранке, а в электропечи. После заполнения форм отливки быстро охлаждают и получают структуру

Т а б л и ц а 9.2

Механические свойства высокопрочных чугунов (ГОСТ 7293–85)

Марка чугуна	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	Твердость НВ
	Не менее			
ВЧ 35	350	220	22	140–170
ВЧ 40	500	250	15	140–202
ВЧ 45	450	310	10	140–225
ВЧ 50	500	320	7	153–345
ВЧ 60	600	370	3	192–277
ВЧ 70	700	420	2	228–302
ВЧ 80	800	480	2	248–351
ВЧ 100	1000	700	2	270–360

Рис. 9.7. Схема отжига белого чугуна на ковкий чугун



белого чугуна. Затем отливки подвергают длительному отжигу (до 2 сут) – томлению (рис. 9.7), предохраняя их от окисления печными газами засыпкой песком и др. В результате отжига структура

состоит из зерен феррита или перлита и хлопьев графита. Излом чугуна, структура которого состоит из феррита и графита, темный. Такой ковкий чугун называют черносердечным, так как он содержит сравнительно много графита.

Если в области эвтектоидного превращения проводить более быстрое охлаждение, то в структуре сохранится перлит. Такой чугун называют перлитным ковким чугуном или светлосердечным. В его структуре содержится меньше графита, чем в ферритном ковком чугуне.

Ковкий чугун маркируют буквами КЧ и цифрами временного сопротивления и относительного удлинения, например КЧ 35-10.

В табл. 9.3 приведены марки, механические свойства и химический состав некоторых ковких чугунов.

Отливки из ковких чугунов применяют для деталей, работающих при ударных и вибрационных нагрузках (картеры, редукторы, фланцы, муфты).

Т а б л и ц а 9.3

Механические свойства и химический состав (%) ковких чугунов (ГОСТ 1215-79)

Марка чугуна	σ_B , МПа,	δ , %	Твердость НВ	C	Si	Mn	P	S
	Не менее						Не более	
Ферритные чугуны								
КЧ 33-8	323	8	100–163	2,6–2,9	1,0–1,6	0,4–0,6	0,18	0,20
КЧ 37-12	362	12	110–163	2,4–2,7	1,2–1,4	0,2–0,4	0,12	0,06
Перлитные чугуны								
КЧ 55-4	539	4	192–241	2,5–2,8	1,1–1,3	0,3–1,0	1,10	0,20
КЧ 65-3	637	3	212–269	2,4–2,7	1,2–1,4	0,3–1,0	0,10	0,06

Наряду с шаровидным графитом высокопрочные чугуны могут содержать графит *вермикулярной* формы (от лат. *vermiculus* – червячок). Такой графит имеет форму изогнутых лепестков, размеры которых меньше по сравнению с частицами пластинчатого графита серого чугуна. Получение вермикулярной формы графита, как и в случае чугуна с шаровидным графитом, осуществляется путем обработки исходного жидкого расплава с помощью специальных комплексных лигатур, содержащих около 5 % Mg и малые добавки Ce и Ti.

В соответствии с ГОСТ 28394–89 выпускаются четыре марки чугунов с вермикулярным графитом: ЧВГ – 30, 35, 40, 45. Марка чугуна определяется временным сопротивлением разрыву при растяжении σ_b и условным пределом текучести $\sigma_{0.2}$. Обозначение марки включает буквы Ч – чугун, ВГ – форма графита (вермикулярный графит); цифры 30, 35, 40, 45 – минимальное значение временного сопротивления в МПа $\cdot 10^{-1}$.

Чугун ЧВГ 30 имеет ферритную металлическую основу, ЧВГ 35 и ЧВГ 40 – феррито-перлитную, а ЧВГ 45 – преимущественно перлитную.

По физико-механическим свойствам и износостойкости чугун с вермикулярным графитом является переходной формой от чугунов с пластинчатым к высокопрочным чугунам с шаровидным графитом.

9.4. ЛЕГИРОВАННЫЕ ЧУГУНЫ

Требования к легированным чугунам для отливок с повышенной жаростойкостью, коррозионной стойкостью, износостойкостью или жаропрочностью регламентированы ГОСТ 7769–82. Марки легированных чугунов и их свойства приведены в табл. 9.4.

Легированные чугуны подвергаются термической обработке для обеспечения необходимых свойств и структуры.

Важным свойством легированных чугунов является сопротивление износу.

В качестве антифрикционных используются чугуны по ГОСТ 1585–85. Они предназначены для изготовления деталей, работающих в узлах трения со смазкой. Стандарт определяет марки антифрикционных чугунов, их химический состав, характеристики, назначение, форму, размер и распределение графита, дисперсность перлита, характер распределения фосфидной эвтектики, твердость и предельные режимы эксплуатации деталей из этих чугунов. Основой их является железо, постоянные ком-

поненты, %: 2,2–4,3 С; 0,5–4,0 Si; 0,3–12,5 Mn. Допускаются примеси, %: 0,1–1 Р; 0,03–0,2 S.

Марки антифрикционных чугунов, их характеристики и назначение представлены в табл. 9.5.

Т а б л и ц а 9.4

**Марки и свойства легированных чугунов
(ГОСТ 7769–82)**

Марка чугуна	Свойства
ЧХ1, ЧХ2, ЧХ3	Чугуны, обладающие повышенной коррозионной стойкостью в газовой, воздушной и щелочной средах в условиях трения и износа, жаростойкие в воздушной среде, выдерживают температуру от 500 до 700 °С. Предназначены для изготовления деталей металлургического производства, кокилей стеклоформ, деталей химического оборудования и др.
ЧХ3Т, ЧХ9Н5, ЧХ22, ЧХ16М2, ЧХ28Д2	Чугуны, обладающие повышенной стойкостью против абразивного износа и истирания
ЧХ22С	Этот чугун характеризуется повышенной коррозионной стойкостью при температуре 1000 °С
ЧС13, ЧС15, ЧС17, ЧС15МА, ЧС17М3	Устойчивы к воздействию концентрированных и разбавленных кислот, растворов щелочей, солей
ЧГ6С3Ш, ЧГ7Х4	Чугуны, обладающие высокой стойкостью в абразивной среде
ЧГ8Д3	Немагнитный, износостойкий чугун
ЧНХТ, ЧНХМД, ЧН2Х, ЧНМШ	Чугуны с высокими механическими свойствами, хорошо сопротивляются износу и коррозии
ЧН15Д3Ш, ЧН15Д7, ЧН19Х3Ш, ЧН11Г7Ш, ЧН20Д2Ш	Чугуны, обладающие высокими механическими свойствами, высокой коррозионной и эрозийной стойкостью в щелочах, слабых растворах кислот, в морской воде. Чугун ЧН20Д2Ш может быть пластически деформирован в холодном состоянии

Т а б л и ц а 9.5

**Марки антифрикционных чугунов, их свойства и назначение
(ГОСТ 1585–85)**

Марка чугуна	Свойства и назначение
АЧС-1	Перлитный чугун, легированный хромом (0,2–0,5 %) и медью (0,8–1,6 %); предназначен для изготовления деталей, работающих в паре с закаленным или нормализованным валом
АЧС-2	Перлитный чугун, легированный хромом (0,2–0,5 %), никелем (0,2–0,5 %), титаном (0,03–0,1 %) и медью (0,2–0,5 %); назначение – такое же, как и чугуна марки АЧС-1
АЧС-3	Перлитно-ферритный чугун, легированный титаном (0,03–0,1 %) и медью (0,2–0,5 %); детали из такого чугуна могут работать в паре, как с "сырым", так и с термически обработанным валом
АЧС-4	Перлитный чугун, легированный сурьмой (0,04–0,4 %); используется для изготовления деталей, работающих в паре с закаленным или нормализованным валом
АЧС-5	Аустенитный чугун, легированный марганцем (7,5–12,5 %) и алюминием (0,4–0,8 %); из этого чугуна изготавливают детали, работающие в особо нагруженных узлах трения в паре с закаленным или нормализованным валом
АЧС-6	Перлитный пористый чугун, легированный свинцом (0,5–1,0 %) и фосфором (0,5–1,0 %); рекомендуется для производства деталей, работающих в узлах трения с температурой до 300 °С в паре с "сырым" валом
АЧВ-1	Перлитный чугун с шаровидным графитом; детали из такого чугуна могут работать в узлах трения с повышенными окружными скоростями в паре с закаленным или нормализованным валом
АЧВ-2	Перлитно-ферритный чугун с шаровидным графитом; изготовленные из этого чугуна детали хорошо работают в условиях трения с повышенными окружными скоростями в паре с "сырым" валом
АЧК-1	Перлитный чугун с хлопьевидным графитом, легированный медью (1,0–1,5 %); предназначен для изготовления деталей, работающих в паре с термически обработанным валом
АЧК-2	Ферритно-перлитный чугун с хлопьевидным графитом; детали из этого чугуна работают в паре с "сырым" валом

Буквы в обозначениях марок чугунов означают: АЧ – антифрикционный чугун, С – серый чугун с пластинчатым графитом, В – высокопрочный чугун с шаровидным графитом, К – ковкий чугун с хлопьевидным графитом. Твердость отливок из антифрикционных чугунов (от 100 до 290 НВ) зависит от содержания элементов и условий термической обработки.

Предельные режимы работы деталей из этих чугунов в узлах трения: удельное давление $(50-300) \cdot 10^4$ Па (5–300 кгс/см²), окружная скорость 0,3–10 м/с.

Раздел IV. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СТАЛИ

Глава 10

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

10.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Термической обработкой называется технологический процесс, состоящий из совокупности операций нагрева, выдержки и охлаждения изделий из металлов и сплавов, целью которого является изменение их структуры и свойств в заданном направлении.

Теория термической обработки рассматривает и объясняет изменения строения и свойств металлов и сплавов при тепловом воздействии, а также при тепловом воздействии в сочетании с химическим, деформационным, магнитным и другими воздействиями.

Термическая обработка является одним из наиболее распространенных в современной технике способов получения заданных свойств металлов и сплавов. Термическая обработка применяется либо в качестве промежуточной операции для улучшения обрабатываемости давлением, резанием и др., либо как окончательная операция для придания металлу или сплаву такого комплекса механических, физических и химических свойств, который смог бы обеспечить заданные эксплуатационные характеристики изделия. Чем ответственнее изделие (конструкция), тем, как правило, в ней больше термически обработанных деталей.

Так как основными факторами любого вида термической обработки являются температура и время, то любой процесс термической обработки можно описать графиком, показывающим изменение температуры во времени (рис. 10.1). Постоянная скорость нагрева или охлаждения изображается на графике прямой линией с определенным углом наклона, при этом угол наклона

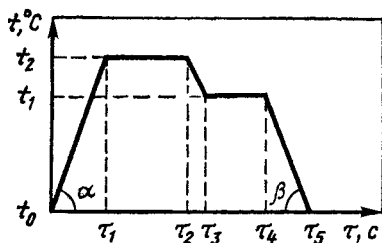


Рис. 10.1. График термической обработки сплавов

характеризует скорость нагрева или охлаждения (α , β). Общая длительность термической обработки металла складывается из времени τ_1 собственно нагрева до заданной температуры, времени выдержки

при этой температуре $\tau_1 - \tau_2$ и времени охлаждения до комнатной температуры $\tau_2 - \tau_3$, $\tau_3 - \tau_4$, $\tau_4 - \tau_5$.

В результате термической обработки в сплавах происходят структурные изменения. После термообработки металлы и сплавы могут находиться в равновесном (стабильном) и неравновесном (метастабильном) состоянии. При охлаждении деталей (изделий) вместе с печью в них практически полностью проходят процессы вторичной кристаллизации и связанные с ними диффузионные превращения в металле или сплаве. В результате металл оказывается в состоянии, близком к равновесному (стабильному). При охлаждении на воздухе в металле происходят превращения, близкие к равновесным. При быстром охлаждении (масло, вода и др.) в металле не успевают проходить диффузионные процессы и связанные с ними превращения, поэтому он оказывается в неравновесном (частично неравновесном) состоянии.

10.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ВИДОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ

Современная классификация видов термообработки, определяемая типом фазовых и структурных изменений в металле, разработана А. А. Бочваром (рис. 10.2). Она охватывает все многочисленные разновидности термической обработки черных и цветных металлов и сплавов.

Виды термической обработки подразделяются на три группы: собственно термическую, термомеханическую и химико-термическую. *Собственно термическая обработка* (ТО) предусматривает только термическое воздействие на металл или сплав; *термомеханическая* (ТМО) – сочетание термического воздействия и пластической деформации; *химико-термическая* (ХТО) – сочетание термического и химического воздействия.

Собственно термическая обработка включает отжиг I рода, отжиг II рода, закалку без полиморфного превращения, закалку с полиморфным превращением, отпуск и старение. Эти виды термической обработки применяются и к сталям, и к цветным металлам, и к сплавам.

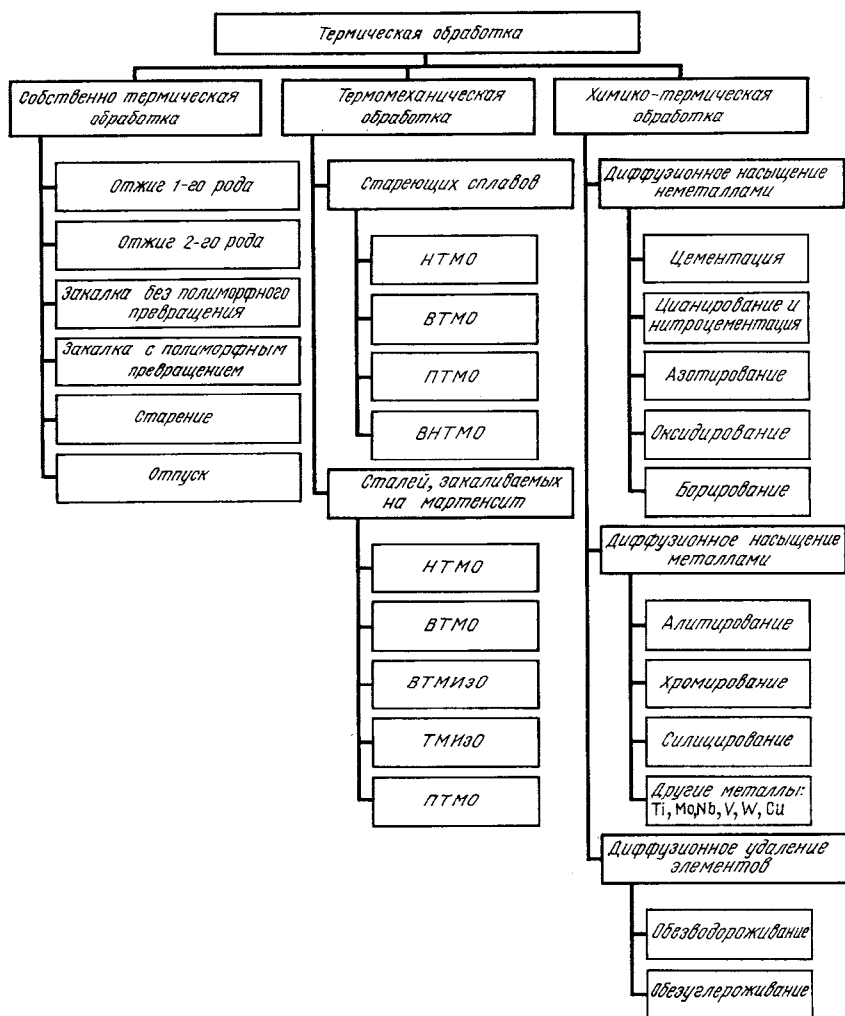


Рис. 10.2. Схема классификации основных видов термической обработки сталей и сплавов

Термомеханическая обработка подразделяется на ТМО стареющих сплавов и ТМО сталей, закаливаемых на мартенсит. Термомеханическая обработка стареющих сплавов включает следующие разновидности: низкотемпературную термомеханическую обработку (НТМО); высокотемпературную термомеханическую обработку (ВТМО); предварительную термомеханическую обработку (ПТМО)

и комбинацию ВТМО и НТМО – высоконизкотемпературную термомеханическую обработку (ВНТМО). Термомеханическая обработка сталей, закаливаемых на мартенсит, включает следующие разновидности: низкотемпературную термомеханическую обработку (НТМО); высокотемпературную термомеханическую обработку (ВТМО); высокотемпературную термомеханическую изотермическую обработку (ВТМИЗО); термомеханическую обработку с деформацией во время перлитного превращения (ТМИЗО) и предварительную термомеханическую обработку (ПТМО).

Виды химико-термической обработки подразделяются на три следующие подгруппы: диффузионное насыщение неметаллами, диффузионное насыщение металлами и диффузионное удаление элементов.

Диффузионное насыщение неметаллами включает следующие основные разновидности: цементацию, азотирование, цианирование (нитроцементацию), борирование и оксидирование. Диффузионное насыщение металлами включает: алитирование, хромирование, силицирование, насыщение другими металлами. Диффузионное удаление элементов – это обезводородживание и обезуглероживание.

Термическая обработка, заключающаяся в нагреве металла, находящегося в результате каких-либо предшествующих воздействий в неравновесном состоянии, и приводящая его в более близкое к равновесному состояние, называется *отжигом*. Охлаждение после отжига производится вместе с печью.

Нагрев при отжиге может производиться ниже и выше температур фазовых превращений в зависимости от целей отжига.

Отжиг, при котором нагрев и выдержка металла производятся с целью приведения его в однородное (равновесное) состояние за счет уменьшения (устранения) химической неоднородности, снятия внутренних напряжений и рекристаллизации, называется *отжигом первого рода*. Его проведение не связано с прохождением фазовых превращений. Он возможен для любых металлов и сплавов.

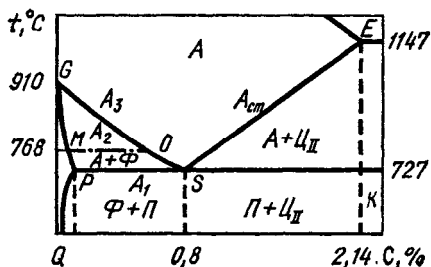
В зависимости от того, какие отклонения от равновесного состояния устраняются, существуют следующие разновидности отжига I рода: гомогенизационный, рекристаллизационный и уменьшающий напряжения отжиг.

Гомогенизационный (диффузионный) отжиг – это термическая обработка, при которой главным процессом является устранение последствий дендритной ликвации (химической неоднородности).

Рекристаллизационный отжиг – это термическая обработка деформированного металла, при которой главным процессом является рекристаллизация металла.

Термическая обработка, заключающаяся в нагреве металла выше температур фазовых превращений с последующим быстрым

Рис. 10.3. Обозначение критических точек стали



охлаждением для получения структурно неравновесного состояния, называется *закалкой с полиморфным превращением*.

Этот вид закалки характерен для сплавов железа с углеродом (стали). После закалки в стали образуется структура пересыщенного твердого раствора углерода в α -железе, которая называется *мартенситом*.

Состояние закаленного сплава характеризуется особой неустойчивостью. Процессы, приближающие его к равновесному состоянию, могут идти даже при комнатной температуре и резко ускоряются при нагреве.

Термическая обработка, представляющая собой нагрев закаленного сплава ниже температур фазовых превращений (ниже A_{c1}) для приближения его структуры к более устойчивому состоянию, называется *отпуском*. Отпуск является операцией, проводимой после закалки стали (закалки с полиморфным превращением).

Между отпуском и отжигом I рода много общего. Разница в том, что отпуск – всегда вторичная операция после закалки.

Самопроизвольный отпуск, происходящий после закалки без полиморфного превращения в результате длительной выдержки при комнатной температуре, или отпуск при сравнительно небольшом подогреве называется *старением*.

При рассмотрении разных видов термообработки железоуглеродистых сплавов (стали, чугуны) используются следующие условные обозначения критических точек этих сплавов (рис. 10.3).

Критические точки A_1 лежат на линии PSK (727°C). Критические точки A_2 находятся на линии MO (768°C). Критические точки A_3 лежат на линии GS , а критические точки A_{cm} – на линии SE .

Вследствие теплового гистерезиса превращения при нагреве и охлаждении проходят при разных температурах. Поэтому для обозначения критических точек при нагреве и охлаждении используются дополнительные индексы: буквы “с” в случае нагрева и “r” в случае охлаждения. Например, A_{c1} , A_{c3} , A_{r1} , A_{r3} .

10.3. ПРЕВРАЩЕНИЯ В СТАЛИ ПРИ НАГРЕВЕ. ОБРАЗОВАНИЕ АУСТЕНИТА

При нагреве стали выше критических точек с образованием аустенита исходной структурой чаще всего является смесь феррита и цементита – перлит. Превращение перлита в аустенит в точном

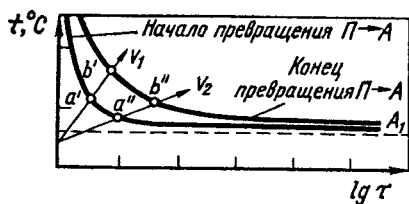


Рис. 10.4. Диаграмма изотермического превращения перлита в аустенит эвтектоидной стали:

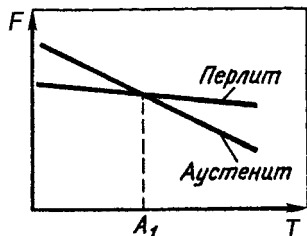
a' , a'' — точки начала превращения со скоростями V_1 , V_2 ; b' , b'' — точки конца превращения со скоростями V_1 , V_2 ($V_1 > V_2$)

соответствии с диаграммой железо — углерод происходит лишь при очень медленном нагреве. В реальных условиях нагрева при термообработке превращение перлита в аустенит запаздывает, и имеет место *перегрев*. Скорость превращения зависит от степени перегрева. Чем выше температура, тем больше степень перегрева и тем быстрее идет превращение. Кинетику превращения можно проследить на диаграмме изотермического превращения перлита в аустенит эвтектоидной стали (рис. 10.4).

При достаточно высокой температуре из-за большой подвижности атомов превращение протекает практически мгновенно, поэтому кривые начала и конца превращения сливаются и попадают на ось ординат. При очень малом перегреве над A_1 превращение протекает очень вяло, и поэтому превращение может протекать практически бесконечно. В этом случае кривые начала и конца превращения также сливаются и асимптотически приближаются к линии A . Совпадение кривых начала и конца превращения в одной точке соответствует равновесному превращению по диаграмме железо — углерод.

Превращение перлита в аустенит происходит в соответствии с общими закономерностями фазового превращения в твердом состоянии. Во-первых, движущей силой превращения является стремление системы достичь минимума свободной энергии (рис. 10.5). Во-вторых, кинетика фазовых превращений определяется двумя параметрами — скоростью зарождения центров превращения (зародыши аустенита) и линейной скоростью роста из этих центров (зерна аустенита) (рис. 10.6).

Зародыши новой фазы — аустенита — образуются на межфазных поверхностях раздела феррита и цементита. Переход перлита

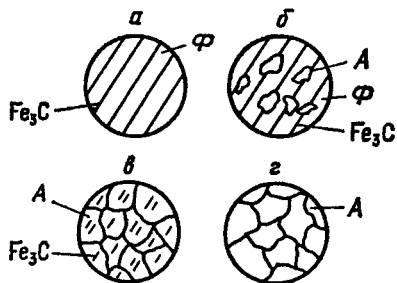


в аустенит состоит из двух элементарных процессов: полиморфного превращения $Fe_\alpha \rightarrow Fe_\gamma$ и растворения в γ -железе углерода цементита. Растворение цементита запаздывает по сравнению с полиморфным превращением. Поэтому после пре-

Рис. 10.5. Температурная зависимость изменения свободной энергии аустенита и перлита

Рис. 10.6. Схема структурных изменений эвтектоидной стали при нагреве:

a – исходная перлитная структура; *b* – перлит с зародышами аустенита – начало превращения $P \rightarrow A$; *в* – аустенит с остатками цементита – конец полиморфного превращения ($Fe_\alpha \rightarrow Fe_\gamma$) и растворение цементита; *г* – однородный аустенит – период гомогенизации аустенита



вращения феррита в аустенит необходимо дополнительное время для устранения неоднородности аустенита – период гомогенизации аустенита.

Скорость образования аустенита зависит от разности свободных энергий аустенита и перлита и скорости диффузии атомов углерода, необходимых для образования гомогенного аустенита.

В доэвтектоидных и заэвтектоидных сталях образование аустенита при нагреве протекает по другой схеме (рис. 10.7).

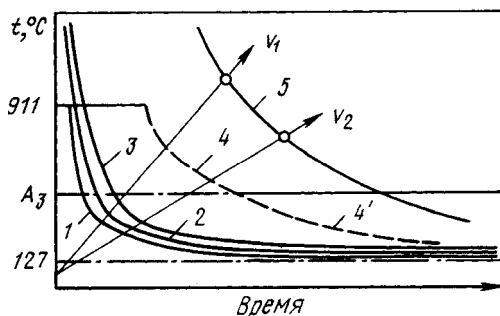
В доэвтектоидных сталях выше A_1 структура состоит из аустенита и феррита, а в заэвтектоидных – из аустенита и цементита. По мере нагрева до A_{c3} (A_{cm}) происходит постепенное растворение свободного феррита или цементита в аустените. Однофазную структуру аустенита доэвтектоидные и заэвтектоидные стали приобретают только после нагрева выше A_{c3} (A_{cm}).

Размер аустенитного зерна – важная структурная характеристика нагретой стали. От размера зерна аустенита зависит поведение стали в различных процессах термомеханической обработки и механические свойства изделия. Особенно чувствительна к размеру аустенитного зерна ударная вязкость, которая заметно падает с укрупнением зерна.

На сильно развитой ферритно-цементитной поверхности раздела стали при нагреве выше A_{c1} (A_{c3} , A_{cm}) образуется большое число центров превращения – зародышей аустенита, и к концу превращения

Рис. 10.7. Схема диаграммы изотермического образования аустенита в доэвтектоидной стали (И. Н. Кидин, М. А. Штремель):

1 – исчезновение ферритных прожекторков в перлите; 2 – исчезновение цементита; 3 – окончание гомогенизации аустенита на месте исчезнувших колоний перлита; 4 – исчезновение свободного феррита; 4' – прекращение перехода свободного феррита в аустенит ниже температуры A_3 ; 5 – окончание гомогенизации аустенита



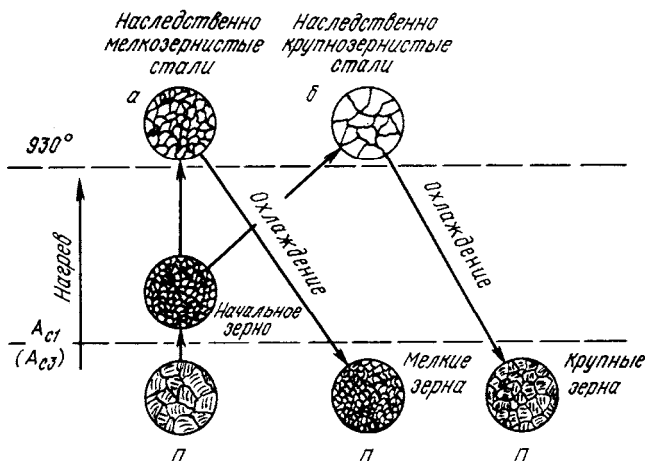


Рис. 10.8. Схема изменения размера зерна в зависимости от температуры нагрева стали:

а – наследственно мелкозернистые стали; б – наследственно крупнозернистые стали

аустенитные зерна получают мелкими. Эти зерна называются *начальными зернами*. При дальнейшем нагреве эти зерна аустенита растут, причем разные стали характеризуются различной склонностью к росту зерна. По склонности к росту зерна аустенита при нагреве различают *наследственно мелкозернистые* и *наследственно крупнозернистые стали*. В наследственно крупнозернистых сталях размер зерен быстро увеличивается даже при небольшом перегреве выше A_{c1} (A_{c3} , A_{cm}), а в наследственно мелкозернистых сталях даже при значительном перегреве сохраняется относительно мелкое зерно (рис. 10.8).

Склонность к росту зерна стали зависит, с одной стороны, от содержания в ней легирующих элементов – почти все легирующие элементы (за исключением марганца) тормозят рост аустенитного зерна. Наиболее сильно тормозят рост аустенитного зерна V, Ti, Al и Zr. Хорошо тормозят рост зерна аустенита W, Mo и Cr, слабо действуют Ni и Si. Основной причиной такого действия легирующих элементов считается образование труднорастворимых в аустените карбидов и оксидов, которые являются барьерами для растущего зерна.

С другой стороны, склонность к росту зерна стали сильно зависит от ее металлургического качества, технологии производства и режима раскисления, так как они определяют наличие в стали разного количества мельчайших примесей карбидов, оксидов, сульфидов и нитридов, также затрудняющих рост зерна.

Для определения склонности стали к росту зерна используется стандартная методика, которая заключается в следующем. Доэвтектоидную сталь цементуют при $930\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 8 ч с последующим медленным охлаждением. Размер зерна определяется по карбидной сетке, окаймляющей границы аустенитных зерен. Заэвтектоидную сталь нагревают до $930\text{ }^{\circ}\text{C}$ и после выдержки в течение 3 ч медленно охлаждают. Размер зерна определяется по сетке вторичных карбидов, выделяющихся по границам аустенитных кристаллов. Другой метод состоит в окислительном нагреве шлифа в течение 3 ч при $930\text{ }^{\circ}\text{C}$. Границы зерен аустенита выявляются сеткой оксидов.

От склонности к росту зерна зависит технологический процесс горячей деформации и термообработки. Наследственно мелкозернистые стали имеют больший интервал закалочных температур; их прокатка и ковка могут начинаться при более высоких температурах.

При нагреве до достаточно высокой температуры – на $100\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше A_{c1} (A_{c3} , A_{cm}) – наследственно мелкозернистая сталь может иметь даже более крупное зерно аустенита, чем наследственно крупнозернистая сталь имеет при нагреве до $930\text{ }^{\circ}\text{C}$. Поэтому введено понятие *размер действительного зерна* – величина зерна при комнатной температуре, полученная в результате той или иной термообработки. Размер действительного зерна обычно тем больше, чем больше размер исходного зерна аустенита (рис. 10.8).

Нагрев стали до температур значительно выше A_{c3} приводит к перегреву металла, вследствие чего образуется крупное действительное зерно. Перегрев может быть исправлен повторным нагревом до более низкой температуры. Если нагрев проводится при температуре выше температуры перегрева и металл длительное время находится при этой температуре в окислительной атмосфере печи, то может возникнуть неисправимый дефект – *пережог* стали. Он сопровождается окислением и частичным оплавлением границ зерен и характеризуется камневидным изломом.

Величина действительного зерна стали оказывает наибольшее влияние на ударную вязкость, особенно при низких температурах.

Величину зерна определяют по ГОСТ 5639–82 сравнением микроструктуры стали при увеличении в 100 раз с эталонными шкалами (см. рис. 1.20).

Размер зерна оценивается баллами. Балл зерна прямо пропорционален числу зерен, помещающихся на 1 мм^2 шлифа, и обратно пропорционален среднему диаметру зерна. Условно принято считать, что стали с размером зерна от 1- до 5-го балла относятся к крупнозернистым сталям, а с более высоким баллом зерна (от 6 до 10) – к мелкозернистым.

10.4. ДИФФУЗИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АУСТЕНИТА ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ СТАЛИ. ДИАГРАММА ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ АУСТЕНИТА

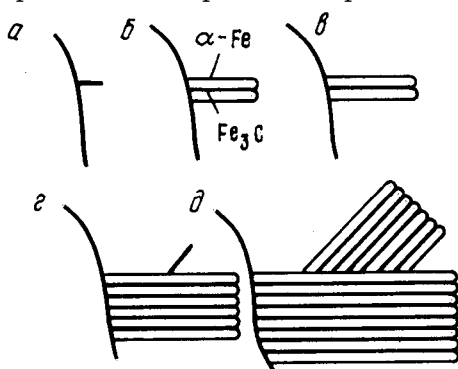
Основное превращение, протекающее во время охлаждения при отжиге эвтектоидной стали, – это распад аустенита при температуре ниже точки A_1 (727°C) на смесь феррита с цементитом. При скорости охлаждения стали, обеспечивающей полное протекание диффузионных процессов и соответственно близкое к равновесному состояние стали, в структуре последней в соответствии с диаграммой железо – углерод образуется перлит.

В соответствии с общими закономерностями фазовых превращений в твердом состоянии процесс диффузионного превращения аустенита в перлит определяется разностью свободных энергий аустенита и продуктов его распада $\Phi + \Pi$, а кинетика превращения – числом центров образования перлита и интенсивностью роста этих центров.

Перлит растет из отдельных центров в виде колоний (рис. 10.9). Зародышем перлитной колонии обычно является цементит (рис. 10.9, *a*), зарождение которого облегчено на границе аустенитных зерен. При утолщении цементитной пластины вблизи нее аустенит обедняется углеродом и создаются условия для зарождения путем полиморфного $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения ферритных пластин, примыкающих к цементитной пластине (рис. 10.9, *б*).

При утолщении же ферритной пластины, практически не содержащей углерода, он оттесняется в аустенит, в результате чего создаются благоприятные условия для появления новых цементитных пластин. Кроме бокового (рис. 10.9, *a, б, в*) при превращении $A \rightarrow \Pi$ имеет место и торцевой рост пластин феррита и цементита (рис. 10.9, *г, д*).

Кинетика эвтектоидного превращения аустенита в перлит изображается С-образными кривыми на диаграмме изотермического превращения аустенита.



С-образную диаграмму строят следующим образом. Нагретые до температуры на $30\text{--}50^\circ\text{C}$ выше A_{c1} образцы, имеющие структуру однородного аустенита, переносят в термостаты с заданной температурой. Учитывая, что аустенит парамагнитен, а

Рис. 10.9. Схема зарождения и роста перлитных колоний

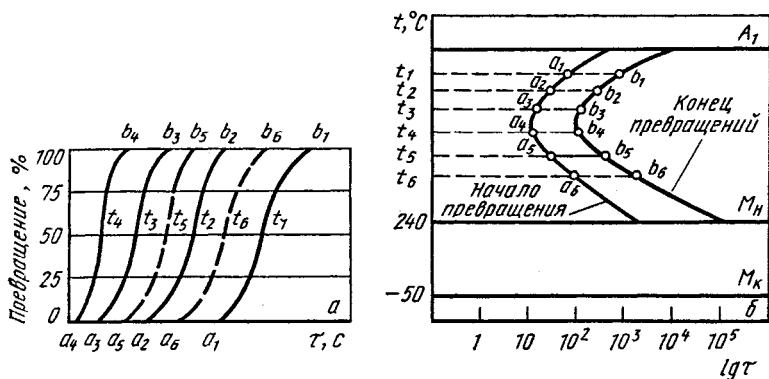


Рис. 10.10. Кинетические кривые превращения аустенита в перлит (а) и построенная по ним диаграмма изотермического превращения аустенита (б)

механическая смесь феррита и цементита обладает ферромагнитными свойствами, наблюдения за изменениями магнитных характеристик образцов позволяют оценить кинетику превращений аустенита в перлит при различных температурах.

На рис. 10.10 приведены кинетические кривые изотермического распада аустенита, полученные для различных температур: $t_1 > t_2 > t_3 > t_4 > t_5 > t_6$. Характер кривых показывает, что сначала процесс распада идет медленно, затем скорость его растет и при образовании 50 % продуктов превращения достигает максимума, а по мере снижения количества оставшегося аустенита процесс постепенно затухает. Точки $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6$ соответствуют началу, точки $b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6$ – концу превращений.

Преобразуя координаты, по полученным опытным кинетическим кривым строят диаграммы изотермического превращения аустенита. Для этого на горизонтальные пунктирные линии температур изотермических выдержек $t_1, t_2, t_3, t_4, t_5, t_6$ наносят точки начала (а) и конца (b) превращений. Тогда кривая $a_1 - a_6$ есть линия начала, в $b_1 - b_6$ – линия конца превращений (рис. 10.10, б).

На рис. 10.11 приведена диаграмма изотермического превращения аустенита для эвтектоидной стали (0,8 % С). Горизонтальные линии M_n и M_K показывают температуры начала и конца бездиффузионного мартенситного превращения.

Рис. 10.11. Диаграмма изотермического превращения аустенита эвтектоидной стали

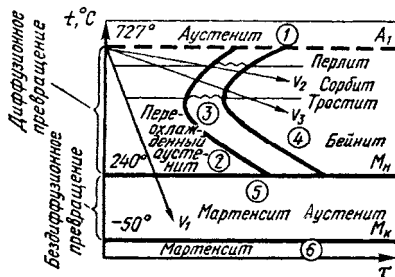


Диаграмма изотермического превращения представляет собой результат обобщения многочисленных данных исследований превращений аустенита при постоянных температурах. Диаграммы изотермического превращения называют за сходство кривых с буквой “С” также С-диаграммами, а в англоязычных странах – ТТТ-диаграммами (temperature – time – transformation, что означает температура – время – превращение).

На диаграмме можно выделить следующие области: 1) область устойчивого аустенита (для стали, содержащей 0,8 % С, выше A_{c1}); 2) область переохлажденного аустенита; 3) область начавшегося, но еще не закончившегося превращения $A \rightarrow P$; 4) область закончившегося превращения; 5) область начавшегося, но еще не закончившегося мартенситного превращения (между $M_n - M_k$); 6) мартенситная область (ниже M_k).

Область, расположенная слева от кривой начала распада аустенита (область переохлажденного аустенита), определяет продолжительность инкубационного периода, характеризующую устойчивость переохлажденного аустенита. С увеличением переохлаждения его устойчивость быстро уменьшается, достигая минимума (для эвтектоидной стали около 550 °С), и далее вновь возрастает.

В зависимости от степени переохлаждения аустенита различают три температурные области превращения: *перлитную* (переохлаждение до 500 °С), *мартенситную* (переохлаждение ниже M_n – для эвтектоидной стали ниже температуры 240 °С) и *промежуточного (бейнитного) превращения* (переохлаждение для эвтектоидной стали в интервале от 500 до 240 °С).

Рассмотрим структуры, образующиеся при диффузионном превращении аустенита.

При температуре 650–700 °С образуется собственно перлит. При перлитном превращении ведущей фазой является цементит. В результате образования пластинок цементита соседние участки аустенита обедняются углеродом, что в свою очередь приводит к образованию пластинок феррита.

При увеличении переохлаждения увеличивается количество зародышей новой фазы. Естественно, что с ростом числа чередующихся пластинок феррита и цементита уменьшаются их размеры и расстояния между ними (рис. 10.12). Другими словами, с понижением температуры растет дисперсность продуктов превращения аустенита. Под степенью дисперсности понимают расстояние между соседними пластинками феррита и цементита. При температуре 600–650 °С образуется сорбит, а при 550–600 °С – троостит.

Перлит, сорбит, троостит являются структурами одной природы – механической смесью феррита и цементита и отличаются друг от друга лишь степенью дисперсности. С увеличением степени

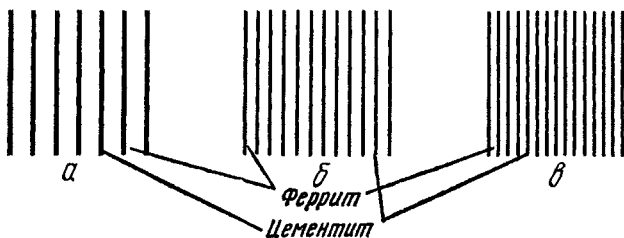


Рис. 10.12. Схемы феррито-цементитных структур:

a – перлит; b – сорбит; $в$ – троостит

дисперсности пластин цементита растет твердость и прочность стали. Наибольшую пластичность имеют стали с сорбитной структурой. Троостит, образующийся при более низкой температуре превращения, характеризуется меньшей пластичностью (меньшими δ и ψ). Перлит, сорбит и троостит называют *перлитными структурами*.

Перлитные структуры в зависимости от формы цементита могут быть пластинчатыми или зернистыми. Пластинчатые структуры образуются при превращении однородного (гомогенного) аустенита, а зернистые – неоднородного аустенита. В первом случае нагрев доэвтектоидных сталей должен производиться выше $A_{с3}$, а заэвтектоидных – выше $A_{сm}$. Соответственно для получения зернистых структур нагрев должен производиться ниже $A_{с3}$ ($A_{сm}$).

Таким образом, дисперсность перлитных структур определяется степенью переохлаждения, а форма цементита – гомогенностью исходного аустенита.

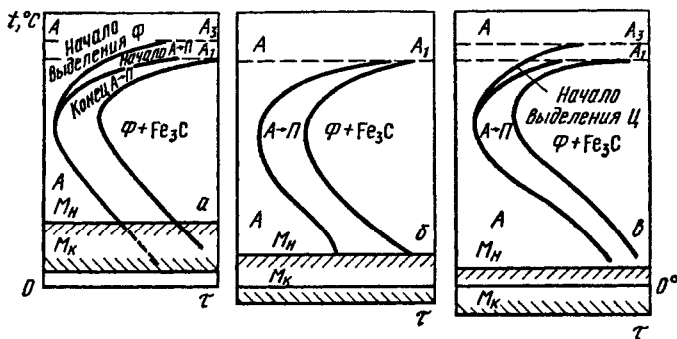


Рис. 10.13. Схемы диаграмм изотермического превращения переохлажденного аустенита:

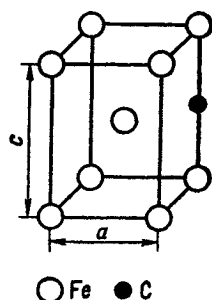
a – доэвтектоидная сталь; b – эвтектоидная сталь; $в$ – заэвтектоидная сталь

Так как в доэвтектоидных и заэвтектоидных сталях в отличие от эвтектоидных в интервале температур A_1 – A_3 сначала выделяются избыточные фазы – феррит (в доэвтектоидных сталях) или избыточный цементит (в заэвтектоидных сталях), то на диаграмме изотермического распада аустенита для этих сталей характерно появление дополнительной кривой, характеризующей начало выделения соответствующих избыточных фаз (рис. 10.13).

10.5. МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ АУСТЕНИТА

При больших степенях переохлаждения возрастает термодинамическая неустойчивость аустенита, а скорость диффузии углерода резко падает. При переохлаждении аустенита в эвтектоидной стали до 240°C подвижность атомов углерода близка к нулю, и происходит бездиффузионное превращение аустенита. При этом меняется лишь тип решетки $\gamma \rightarrow \alpha$, а весь углерод, ранее растворенный в решетке аустенита, остается в решетке феррита, несмотря на то, что равновесная концентрация углерода в феррите при комнатной температуре не превышает $0,006\%$. В результате образуется пересыщенный твердый раствор внедрения углерода в α -железе, который называется *мартенситом*. Из-за пересыщенности углеродом решетка мартенсита сильно искажена и вместо кубической приобретает тетрагональную форму, при которой отношение параметров решетки существенно отличается от единицы, т. е. $c/a \neq 1$. Чем больше углерода, тем выше степень тетрагональности мартенсита (рис. 10.14).

Мартенсит имеет высокую твердость (до 65 HRC_3) и хрупкость. Высокая твердость мартенсита обусловлена искажениями кристаллической решетки и соответственно большими внутренними напряжениями, определяемыми растворенным углеродом, а также возникновением фазового наклепа за счет увеличения объема при превращении аустенита в мартенсит. В результате этого плотность дислокаций в мартенсите достигает уровня холоднодеформируемой стали и равняется 10^{10} – 10^{12} см^{-2} .



Скорость образования кристаллов мартенсита очень велика и достигает 1000 м/с . Пластины мартенсита растут до границы аустенитного зерна либо до имеющегося в стали дефекта. Последующие пластины мартенсита, расположенные под углом к первым (60° , 120°), ограничены размерами первичных пластин мартенсита и границами аустенитных зерен.

Рис. 10.14. Тетрагональная кристаллическая ячейка мартенсита

Высокая скорость образования кристаллов мартенсита при низкой температуре протекания превращения объясняется тем, что имеет место непосредственный переход от кристаллической решетки аустенита к решетке мартенсита (когерентные границы).

При практически мгновенном $\gamma \rightarrow \alpha$ переходе атомы смещаются упорядоченно, строго ориентированно на расстояния, меньшие межатомных. При этом сохраняется общая сопрягающаяся плоскость решеток γ - и α -Fe – так называемая когерентная связь. Когерентное превращение обуславливает перемещение атомов только на близкие расстояния при переходе атомов из одной решетки в другую. Поэтому кристаллическая решетка новой фазы мартенсита закономерно ориентирована относительно исходной фазы – аустенита. Из-за когерентного сопряжения решеток и различия удельных объемов фаз (аустенита и мартенсита) мартенситное превращение приводит к возникновению больших внутренних напряжений.

Мартенситное превращение идет в интервале температур начала и конца мартенситного превращения M_n и M_k . Для эвтектоидной стали оно начинается при 240 и заканчивается при -50°C . Однако при этой температуре в стали сохраняется еще некоторое количество непревращенного, так называемого остаточного аустенита. Охлаждение ниже температуры M_k не приводит к его окончательному распаду. Положение точек M_n и M_k не зависит от скорости охлаждения, но зависит от содержания углерода в стали (рис. 10.15). Все легирующие элементы, растворенные в аустените, за исключением кобальта и алюминия, понижают точки M_n и M_k .

Мартенситное превращение очень чувствительно к напряжению, а деформация аустенита может вызвать превращения даже при температурах выше M_n (образуется *мартенсит деформации*).

Кристаллы в зависимости от состава сплава, а следовательно, в зависимости от температуры своего образования, могут иметь различную морфологию и субструктуру. Различают два вида мартенсита: *пластинчатый (игольчатый)* и *пакетный (реечный)* (рис. 10.16).

Пластинчатый мартенсит образуется в высокоуглеродистых сталях, имеющих низкие значения M_n и M_k . В этом случае кристаллы мартенсита в средней зоне содержат большое число микродвойников, образующих зону повышенной травимости, называемую

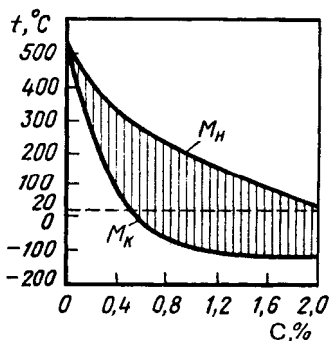


Рис. 10.15. Влияние содержания углерода в стали на температуру начала M_n и конца M_k мартенситного превращения

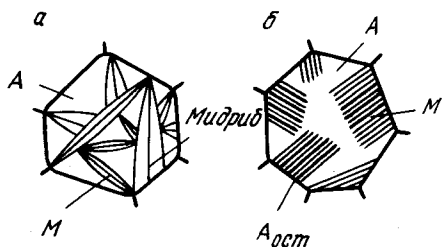


Рис. 10.16. Схема образования пластинчатого (игольчатого) (а) и реечного (массивного) (б) мартенсита

мидрибом (рис. 10.16, а). Сами кристаллы мартенсита в этом случае представляют собой широкие пластины, которые в плоскости шлифа имеют вид игл.

Пакетный (реечный) мартенсит характерен для низко- и среднеуглеродистых, а также конструкционных легированных сталей. В этом случае кристаллы мартенсита имеют форму тонких реек, вытянутых в одном направлении (рис. 10.16, б) и объединенных в пакеты. Тонкая структура пакетного (реечного) мартенсита представляет собой запутанные дислокации высокой плотности ($\sim 10^{10} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$) при полном отсутствии двойников. В легированных сталях внутри мартенситных пакетов между кристаллами мартенсита, как правило, присутствуют прослойки остаточного аустенита (рис. 10.16, б).

Размеры кристаллов любой морфологии мартенсита определяются величиной исходного зерна аустенита. Они тем крупнее, чем больше зерно аустенита. Первая пластина мартенсита имеет протяженность, соответствующую поперечному размеру зерна аустенита. Кристаллы, образующиеся при более низких температурах, имеют уже меньшую протяженность (рис. 10.16, а).

Если эвтектоидную сталь охладить только до комнатной температуры, то в структуре кроме мартенсита будет присутствовать некоторое количество остаточного аустенита. Наличие остаточного аустенита нежелательно, так как это приводит к неоднородности свойств по сечению и изменению размеров деталей. Последнее обстоятельство объясняется тем, что мартенсит имеет наибольший удельный объем по сравнению с другими структурами, а аустенит — наименьший. Поэтому при переходе от аустенитной структуры к мартенситной объем и размеры деталей увеличиваются. К особенностям мартенситного превращения относится то, что оно происходит только при непрерывном охлаждении. Задержка охлаждения при температуре выше температуры конца мартенситного превращения приводит к стабилизации аустенита. Аустенит становится более устойчивым. При последующем охлаждении его превращение затруднено и протекает с меньшей интенсивностью и полнотой. Эффект стабилизации аустенита зависит от температуры остановки при охлаждении.

Таким образом, особенностями мартенситного превращения являются его бездиффузионный характер, ориентированность кри-

сталлов и образование при непрерывном охлаждении в интервале температур $M_n - M_k$.

Характерной чертой мартенсита является его высокая твердость и прочность, значения которых возрастают с увеличением содержания углерода в мартенсите. Временное сопротивление низкоуглеродистого мартенсита (0,025 % С) составляет 1000 МПа, а мартенсит с содержанием 0,6–0,7 % С имеет временное сопротивление 2600–2700 МПа. Однако с повышением содержания углерода в мартенсите возрастает и его склонность к хрупкому разрушению. Мартенсит, содержащий более 0,35–0,4 % С, имеет низкое сопротивление зарождению и распространению трещины, а также низкие значения вязкости разрушения K_{Ic} .

Увеличение удельного объема при образовании мартенсита является одной из основных причин возникновения при закалке больших внутренних напряжений, вызывающих деформацию и коробление изделий, а также появление закалочных трещин.

10.6. ПРОМЕЖУТОЧНОЕ (БЕЙНИТНОЕ) ПРЕВРАЩЕНИЕ АУСТЕНИТА

Бейнитное (промежуточное) превращение аустенита протекает в температурной области между перлитным и мартенситным превращениями. Кинетика этого превращения и получающиеся структуры имеют черты кинетики и структур, получаемых при диффузионном перлитном и бездиффузионном мартенситном превращениях: диффузионное перераспределение углерода в аустените между продуктами его распада и мартенситное бездиффузионное превращение $\gamma \rightarrow \alpha$.

В результате бейнитного превращения образуется смесь α -фазы (феррита) и карбида, которая называется *бейнитом*.

Кристаллы α -фазы образуются в промежуточном интервале температур путем когерентного роста упругой связи с исходной γ -фазой, т. е. точно так же, как растут кристаллы мартенсита при мартенситном превращении. Но в отличие от последнего, для которого характерно “мгновенное” образование кристаллов мартенсита, при бейнитном превращении кристаллы α -фазы растут сравнительно медленно, что связано с необходимостью диффузионного отвода атомов углерода из аустенита с целью получения γ -фазы, обедненной углеродом. Это объясняется тем, что в промежуточном интервале температур α -фаза может образовываться из γ -фазы, обедненной углеродом (рис. 10.17).

Карбид в бейните не имеет пластинчатого строения, свойственного перлиту. Карбидные частицы в бейните очень дисперсны, их можно видеть только под электронным микроскопом.

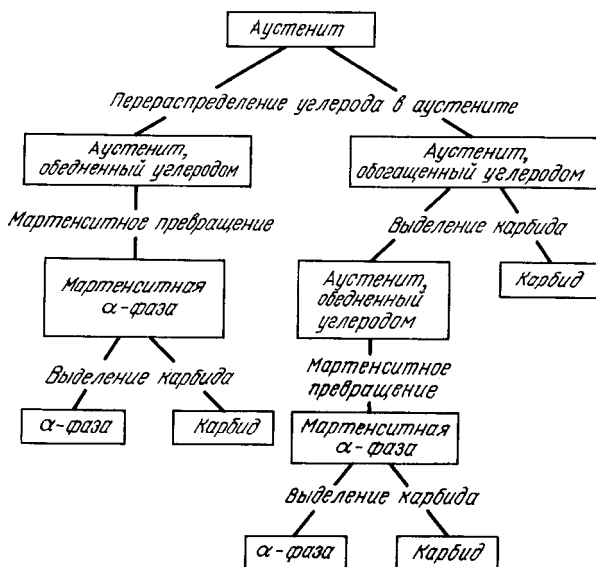


Рис. 10.17. Схема бейнитного превращения

Различают верхний и нижний бейнит, образующиеся соответственно в верхней и нижней части промежуточного интервала температур (условная граница между ними 350 °С). Верхний бейнит имеет перистое строение, а нижний – игольчатое, мартенситоподобное строение.

Верхний бейнит от нижнего отличается по характеру распределения и составу карбидной фазы. Электронно-микроскопический анализ показал, что в верхнем бейните карбидные частицы расположены между пластинами феррита или по границам и внутри пластин феррита, а в нижнем бейните включения карбида находятся только внутри пластин α-фазы.

Карбидная фаза в верхнем бейните – цементит, а в нижнем бейните – ε-карбид, который заменяется цементитом с увеличением времени выдержки (как при отпуске стали).

Продукты изотермического превращения переохлажденного аустенита в промежуточном интервале температур по своему составу, структуре и свойствам близки к продуктам отпуска мартенсита закаленной стали, если температуры бейнитного превращения и отпуска одинаковы.

Бейнит прочнее перлита, при этом его прочностные свойства увеличиваются с понижением температуры изотермического превращения. Повышенная прочность бейнита определяется малыми

размерами ферритных кристаллов, дисперсными выделениями карбидов, искажениями решетки α -железа в связи с ее пересыщением углеродом, а также повышенной плотностью дислокаций в бейнитном феррите, закрепленных коттреловскими атмосферами из атомов углерода.

Пластичность при переходе из перлитной области в бейнитную (верхний бейнит) падает, а затем с понижением температуры вновь возрастает (нижний бейнит). Снижение пластичности в области верхнего бейнита связано с выделением сравнительно грубых карбидов преимущественно по границам ферритных кристаллов. В нижнем же бейните частицы карбидов расположены внутри кристаллов α -фазы, и поэтому при высокой прочности в стали с нижним бейнитом сохраняется высокая вязкость.

10.7. ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ АУСТЕНИТА В ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ

Приведенные на рис. 10.11 и 10.13 диаграммы изотермического превращения аустенита справедливы как для углеродистых, так и для легированных сталей, не содержащих карбидообразующих элементов. У сталей, легированных карбидообразующими элементами, на изотермической диаграмме существует не один, а два минимума устойчивости переохлажденного аустенита, соответственно расположенных в области перлитного и бейнитного превращений (рис. 10.18). Оба превращения разделены областью устойчивого аустенита.

На диаграммах изотермического превращения аустенита доэвтектоидных и заэвтектоидных сталей, так же как у углеродистых сталей, появляется дополнительная линия, соответствующая началу выделения избыточного легированного феррита или карбида.

В сталях, легированных карбидообразующими элементами, перлитное превращение сводится к полиморфному превращению $\gamma \rightarrow \alpha$ и к диффузионному перераспределению углерода и легирующих

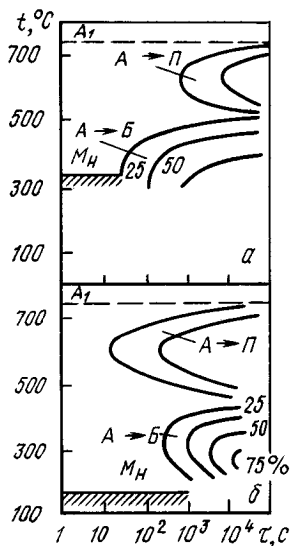


Рис. 10.18. Диаграммы изотермического превращения аустенита в стали, легированной карбидообразующими элементами (цифры у кривых показывают степень превращения):

a – низкое и среднее содержание углерода; b – высокое содержание углерода

элементов. В результате получается легированный перлит (легированный феррит + легированный цементит). Особенностью бейнитного превращения в этих сталях является то, что часть переохлажденного аустенита при изотермической выдержке не распадается совсем и лишь может при дальнейшем понижении температуры частично превратиться в мартенсит. Вследствие этого, при распаде аустенита в легированной стали, последняя может иметь структуру, состоящую из бейнита, некоторого количества мартенсита и нераспавшегося (остаточного) аустенита.

Все легирующие элементы (за исключением кобальта) увеличивают устойчивость переохлажденного аустенита как в области перлитного, так и в области бейнитного превращения. Это проявляется в смещении вправо (в сторону большего времени выдержки) кривых начала и конца распада аустенита. Причиной повышенной устойчивости легированного аустенита в перлитной области является то, что для образования феррито-карбидной структуры в легированной стали требуется прохождение диффузионного перераспределения не только углерода, но и легирующих элементов с образованием легированного феррита, легированного цементита и специальных карбидов. Но диффузия легирующих элементов проходит с малой скоростью и, кроме того, карбидообразующие легирующие элементы заметно снижают скорость диффузии углерода в стали. Одновременно легирующие элементы уменьшают и скорость прохождения полиморфного превращения $\gamma \rightarrow \alpha$. При образовании бейнита в процессе распада легированного аустенита протекает только диффузия углерода без диффузионного перераспределения концентрации легирующих элементов, что определяется относительно низкой температурой промежуточного превращения, при которой диффузия легирующих элементов практически исключена. В результате распада легированного аустенита в области промежуточного превращения образуются α -феррит и карбид цементитного типа, имеющие то же содержание легирующих элементов, что и исходный аустенит.

Очень сильно повышается устойчивость переохлажденного аустенита при комплексном легировании стали и при увеличении содержания легирующих элементов в стали. Однако отдельные легирующие элементы неодинаково влияют на устойчивость аустенита соответственно в перлитной и бейнитной областях. Как правило, в легированных сталях с низким и средним содержанием углерода максимальная устойчивость переохлажденного аустенита наблюдается в перлитной области, а минимальная – в бейнитной (рис. 10.18, а). Наоборот, в легированных сталях с высоким содержанием углерода максимальная устойчивость аустенита имеет место в бейнитной, а минимальная – в перлитной области (рис. 10.18, б).

10.8. ПРЕВРАЩЕНИЕ АУСТЕНИТА ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ ОХЛАЖДЕНИИ

Влияние непрерывного охлаждения на превращение аустенита можно проследить путем наложения кривых охлаждения на диаграмму изотермического распада аустенита (рис. 10.19). Из рассмотрения этих зависимостей видно, что с повышением скорости охлаждения понижается степень переохлаждения аустенита и, соответственно, тем дисперснее образуется феррито-цементитная структура.

Можно считать, что при небольшой скорости охлаждения V_1 образуется перлитная структура, при большей скорости V_2 – сорбитная структура и еще большей скорости – трооститная структура. Бейнитная структура при непрерывном охлаждении углеродистой стали обычно не образуется. При очень высоких скоростях (V_4 , V_K , V_5) часть аустенита или весь аустенит переохлаждается до точки M_H и превращается либо частично (при V_4), либо полностью в мартенсит. Минимальную скорость охлаждения, при которой основная часть переохлажденного до M_H аустенита, за исключением некоторого количества остаточного аустенита, превращается в мартенсит, называют *критической скоростью охлаждения (закалки)* (V_K).

Критическая скорость закалки зависит от устойчивости аустенита и определяется составом стали. Чем больше становится устойчивость аустенита в результате легирования стали (чем больше сдвигаются вправо С-образные кривые), тем меньшая критическая скорость закалки требуется для получения чисто мартенситной структуры.

Углеродистые стали имеют высокую критическую скорость закалки (200–800 °C/c). Наименьшей критической скоростью обладает эвтектоидная сталь. При введении в сталь 1 % С, 1 % Cr критическая скорость закалки уменьшается в 3 раза, а при введении 0,4 % Мо критическая скорость закалки снижается с 200 до 50 °C/c. Очень сильно снижают критическую скорость закалки марганец, никель. Кобальт – единственный легирующий элемент, понижающий устойчивость аустенита и соответственно повышающий критическую скорость закалки. У многих легированных сталей критическая скорость закалки не превышает 20 °C/c.

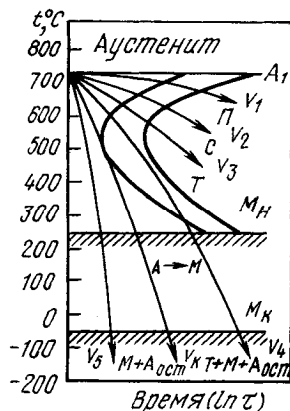


Рис. 10.19. Наложение кривых охлаждения на диаграмму изотермического распада аустенита

10.9. ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЕ ДИАГРАММЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО АУСТЕНИТА

При разработке технологии термической обработки изделий из углеродистых и легированных сталей необходимо иметь представление о температурных интервалах протекания фазовых превращений при непрерывном охлаждении и о проходящих при этом в стали структурных превращениях. Эти представления можно получить с помощью *термокинетических диаграмм*, представляющих собой диаграммы, построенные в координатах температура – время, на которые наносятся реальные кривые охлаждения и обозначаются области перлитного, бейнитного и мартенситного превращений конкретного состава стали (рис. 10.20).

Эти диаграммы показывают, что при малых скоростях охлаждения в углеродистой стали возможен распад аустенита только с образованием ферритно-цементитной структуры различной степени дисперсности: перлита, сорбита, троостита. Промежуточного превращения у углеродистой стали не происходит. При высоких скоростях охлаждения (выше V_K) аустенит претерпевает только мартенситное превращение. В легированной стали присутствует помимо перлитной также бейнитная область, причем повышение

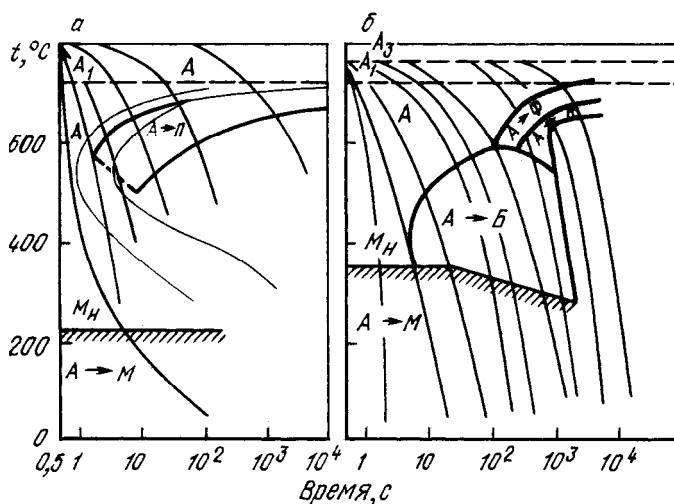


Рис. 10.20. Термокинетические диаграммы превращения переохлажденного аустенита:

а – эвтектоидная сталь; *б* – доэвтектоидная легированная сталь с 0,39 % С, 1 % Cr, 0,15 % Мо.

Тонкие линии на рис. *а* соответствуют диаграмме изотермического превращения переохлажденного аустенита

скорости охлаждения способствует образованию бейнита. Бейнитное превращение не проходит до конца, и в структуре стали после охлаждения будут присутствовать бейнит, мартенсит и остаточный аустенит. Для получения чисто мартенситной структуры охлаждения стали необходимо проводить со скоростью выше критической, при которой не происходит ни перлитного, ни бейнитного превращения.

10.10. ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ОТПУСКЕ ЗАКАЛЕННОЙ СТАЛИ

Сталь после закалки находится в метастабильном состоянии. Исходной структурой закаленной стали является сильно пересыщенный углеродом раствор α -железа – мартенсит и некоторое количество остаточного аустенита. Закаленная сталь обладает высокой твердостью и прочностью, но является, как правило, хрупкой.

Отпуск состоит в нагреве закаленной стали до температуры ниже точки A_{c1} с целью перехода стали в более устойчивое состояние и получения при достаточно высокой прочности удовлетворительного уровня пластичности и вязкости.

Характер структурных изменений, происходящих при отпуске сталей, зависит, во-первых, *от состава стали* – в углеродистых и легированных сталях процессы, происходящие при отпуске, имеют некоторые различия (при общей схожести); во-вторых, – *от конкретной температуры и продолжительности отпуска*.

Рассмотрим процессы, происходящие при отпуске углеродистых сталей.

Распад мартенсита с выделением карбидов – главный процесс при отпуске сталей. Распад мартенсита в зависимости от температуры и продолжительности отпуска проходит через стадии *предвыделения, выделения промежуточных метастабильных карбидов* (типа Fe_xC), *выделения цементита и его коагуляции*.

Кроме того, структурные изменения при отпуске стали дополняются *распадом остаточного аустенита*.

Первая стадия отпуска углеродистой закаленной стали проходит при нагреве до 200°C (первое превращение при отпуске). Из мартенсита выделяются мельчайшие частицы карбидной фазы (типа $Fe_{2,4}C$ – ϵ -карбид). Одновременно тетрагональность решетки уменьшается. Образуется структура отпущенного мартенсита.

При нагреве до температур 200–300 °C происходит распад остаточного аустенита (второе превращение при отпуске). Остаточный аустенит превращается в смесь пересыщенного α -твердого раствора и еще не обособившихся частиц карбидов, т. е. образует-ся отпущенный мартенсит.

Когда температура отпуска достигает 300–400 °С, углерод полностью выделяется из α -твердого раствора с образованием Fe_3C (третье превращение при отпуске). При нагреве до 400 °С сталь состоит из относительно мелких включений феррита и цементита, образующих структуру троостита.

При нагреве до 600 °С происходит коагуляция карбидов и полная рекристаллизация мартенсита (ликвидация признаков реечного мартенсита). В результате сталь приобретает структуру сорбита.

Ферритно-цементитные смеси, получаемые при распаде аустенита (сорбит, троостит), отличаются от ферритно-цементитных смесей, образующихся при распаде мартенсита. В первом случае сорбит и троостит имеют *пластинчатую форму* цементита, а во втором – *зернистую форму*. Разная форма цементита обуславливает различие в уровнях механических свойств. Зернистые структуры после отпуска стали обеспечивают у нее более высокие механические свойства, в первую очередь, характеризующиеся большей пластичностью и вязкостью при близкой твердости и прочности. Поскольку сталь после отпуска приобретает структуру сорбита и троостита, по внешним признакам схожую с такой же структурой, получаемой при распаде аустенита, но имеющей принципиальные различия внутреннего строения, принято сорбит и троостит, получаемые в процессе отпуска, называть *сорбитом отпуска* и *трооститом отпуска*.

Отпуск стали оказывает существенное влияние на ее механические и служебные свойства. При низких температурах отпуска (до 250 °С) уменьшается склонность стали к хрупкому разрушению. Пластичность и вязкость стали при низкотемпературном отпуске (до 250 °С) несколько возрастает из-за уменьшения внутренних напряжений и изменений структуры стали.

С повышением температуры отпуска до 500–600 °С в структуре стали происходят существенные изменения, сопровождающиеся заметным снижением твердости, временного сопротивления и предела текучести и повышением относительного удлинения, ударной вязкости и трещиностойкости K_{Ic} .

Влияние легирующих элементов на процессы, протекающие при отпуске углеродистой стали, неоднозначно. На первую стадию распада мартенсита (при нагреве до 200 °С) легирующие элементы не оказывают какого-либо существенного влияния. На вторую стадию распада мартенсита (третье превращение при отпуске) многие легирующие элементы влияют очень сильно, замедляя процесс образования и рост карбидных частиц (ϵ -карбида и Fe_3C) и соответственно тормозя процесс распада мартенсита. В легированных сталях состояние отпущенного мартенсита, обладающего высокой твердостью, сохраняется вплоть до температур 450–500 °С.

Наиболее сильно тормозят распад мартенсита Cr, W, Mo, V, Co и Si.

На карбидные превращения при отпуске легирующие элементы сильно влияют при температурах выше 450 °С, когда становится возможным их диффузионное перераспределение. В результате при отпуске легированной стали выше 450 °С в структуре стали появляются специальные карбиды, которые способствуют повышению ее твердости и прочности.

Большинство легирующих элементов повышает температурный интервал распада остаточного аустенита при отпуске углеродистой стали. Если у последней остаточный аустенит распадается в интервале 200–300 °С, то в легированной стали остаточный аустенит сохраняется при температурах до 500–600 °С.

Г л а в а 11

ТЕХНОЛОГИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ

11.1. ОТЖИГ СТАЛИ

Отжигом (annealing) называется термическая обработка (heat treatment), в процессе которой производится нагрев деталей из стали до требуемой температуры с последующей выдержкой и медленным охлаждением в печи для получения однородной, равновесной, менее твердой структуры, свободной от остаточных напряжений.

На практике используют два принципиально различных вида отжига: отжиг I рода и отжиг II рода.

Отжиг I рода в зависимости от исходного состояния стали и температуры нагрева может быть: гомогенизационным, рекристаллизационным и отжигом для снятия внутренних напряжений (рис. 11.1).

Особенностью всех разновидностей отжига I рода является то, что все они *не связаны с фазовыми*

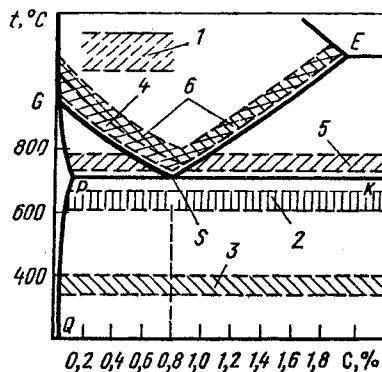


Рис. 11.1. Температура нагрева стали при отжиге и нормализации:

1 — диффузионный отжиг; 2 — рекристаллизационный отжиг; 3 — отжиг для снятия напряжений; 4 — полный отжиг; 5 — неполный отжиг; 6 — нормализация;

1–3 — отжиг I рода; 4–6 — отжиг II рода

превращениями в твердом состоянии стали и протекают независимо от того, идут при этом фазовые превращения или нет.

Гомогенизационный (диффузионный) *отжиг* применяют для устранения химической неоднородности, возникающей при кристаллизации металла. Этому отжигу подвергают слитки и отливки из легированной стали для устранения дендритной или внутрикристаллитной ликвации, которая повышает склонность стали при обработке давлением к трещинообразованию, анизотропии свойств и возникновению таких дефектов, как шиферность (слоистый излом) и флокены (тонкие внутренние трещины, наблюдаемые в изломе в виде белых пятен).

Нагрев при диффузионном отжиге проводят до максимально высоких температур, так как при этом наиболее интенсивно происходят диффузионные процессы, необходимые для выравнивания в отдельных объемах состава стали. Обычно для легированных сталей температуру гомогенизационного отжига выбирают в интервале 1050–1250 °С. Так как диффузионные процессы наиболее интенсивно протекают в начале выдержки и их интенсивность с течением времени выдержки заметно снижается, то применение длительных выдержек при гомогенизации нецелесообразно. Это обусловлено также необходимостью экономии электроэнергии и увеличения производительности печей. Обычно на практике выдержка при гомогенизационном отжиге составляет не более 15–20 ч. После выдержки детали охлаждают вместе с печью до 800–820 °С, а затем проводится охлаждение на воздухе. В результате диффузионного отжига получается крупное зерно, которое устраняется при обработке давлением или последующей термической обработке.

Рекристаллизационный отжиг заключается в нагреве холоднодеформированной стали выше температуры начала рекристаллизации, выдержке при этой температуре и последующем медленном охлаждении.

Рекристаллизационный отжиг применяют для устранения наклепа после холодной пластической деформации. При проведении этого отжига главным процессом является рекристаллизация металла.

Рекристаллизационный отжиг используют в промышленности как первоначальную операцию перед холодной обработкой давлением (для придания материалу наибольшей пластичности), как промежуточный процесс между операциями холодного деформирования (для снятия наклепа) и как окончательную термическую обработку для придания полуфабрикату или изделию требуемых свойств.

Для углеродистых сталей (0,08–0,2 % С), подвергаемых прокатке, штамповке, волочению, применяют температуру отжига в

Рис. 11.2. Влияние температуры на остаточные напряжения (1) и предел текучести (2)

интервале 680–700 °С. Для высокоуглеродистой легированной хромистой и хромоникелевой стали применяют отжиг при температуре 680–740 °С в течение 0,5–1,5 ч.

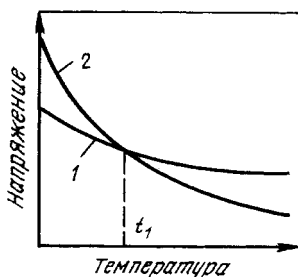
Отжиг для снятия внутренних напряжений проводят с целью уменьшения остаточных напряжений, образовавшихся в металле при ковке, литье, сварке и способных вызвать коробление и разрушение детали. Главным процессом, проходящим при отжиге для снятия внутренних напряжений, является полная или частичная релаксация остаточных напряжений. Этот процесс протекает вследствие того, что при определенной температуре отжига предел текучести стали становится ниже остаточных напряжений и происходит пластическая деформация, в результате которой остаточные напряжения уменьшаются до значений предела текучести (рис. 11.2).

На практике отжиг стальных изделий для снятия напряжений проводят в температурном интервале 160–700 °С с последующим медленным охлаждением.

Отжиг II рода – термическая обработка, заключающаяся в нагреве стали до температур выше критических точек A_{c1} или A_{c3} , выдержке и, как правило, в последующем медленном охлаждении. Отжиг II рода основан на прохождении фазовых превращений в твердом состоянии – превращении $\gamma \rightarrow \alpha$ – и поэтому часто называется *фазовой перекристаллизацией*. При фазовой перекристаллизации измельчается зерно и устраняется видманштеттова структура*, строчечность и другие неблагоприятные структуры стали.

В большинстве случаев отжиг II рода является подготовительной термической обработкой – в процессе отжига снижается твердость и прочность, что облегчает обработку резанием средне- и высокоуглеродистых сталей. Неполный отжиг инструментальных сталей предшествует окончательной термической обработке.

В некоторых случаях (например, для многих крупных неотвешенных отливок) отжиг II рода является окончательной термической обработкой.



* Видманштеттова структура – особая структура доэвтектоидной стали, в которой феррит образует сплошную или прерывистую сетку с иглами, проходящими через перлитные зерна. Эта структура возникает при перегреве в процессе отжига или горячей деформации.

Существуют следующие разновидности отжига стали: *полный, неполный и изотермический*.

Полный отжиг применяется для доэвтектоидных сталей и состоит в нагреве стали на 30–50 °С выше точки $A_{с3}$, выдержке при этой температуре до полной перекристаллизации металла и медленном охлаждении (см. рис. 11.1). При таком отжиге образуется мелкое аустенитное зерно, из которого при охлаждении формируется равномерная мелкозернистая ферритно-перлитная структура. Поэтому полный отжиг обычно применяют с целью измельчения зерна. Кроме того, полным отжигом устраняют два порока структуры доэвтектоидной стали – видманштеттов феррит и строчечность.

Скорость охлаждения при отжиге зависит от устойчивости переохлажденного аустенита, а следовательно, от состава стали. Легированные стали, обладающие высокой устойчивостью переохлажденного аустенита, охлаждаются при отжиге значительно медленнее (со скоростью 30–100 °С/ч), чем углеродистые (со скоростью 100–200 °С/ч). После распада аустенита в перлитной области дальнейшее охлаждение можно ускорить и проводить даже на воздухе. Если полный отжиг предназначен для снятия напряжений, медленное охлаждение с печью проводится до комнатной температуры.

Неполный отжиг отличается от полного тем, что сталь нагревают до более низкой температуры (выше $A_{с1}$, но ниже $A_{с3}$). Этот вид отжига для доэвтектоидных сталей применяют ограниченно и в основном для улучшения их обрабатываемости резанием, так как в результате частичной перекристаллизации стали (избыточный феррит лишь частично превращается в аустенит) образуется мягкий перлит. Неполный смягчающий отжиг позволяет сэкономить время и снизить стоимость обработки.

Неполный отжиг широко применяется для заэвтектоидных углеродистых и легированных сталей. При неполном отжиге проводится нагрев до температур немного выше (на 10–30 °С) точки A_1 , что приводит к практически полной перекристаллизации стали и получению зернистой (сфероидальной) формы перлита вместо обычной пластинчатой. Поэтому такой отжиг называется *сфероидизирующим*.

Для сфероидизирующего отжига характерен узкий температурный “интервал отжигаемости” (750–780 °С); у сталей, близких к эвтектоидному составу, интервал отжигаемости особенно узок (740–750 °С). Легированные заэвтектоидные стали для получения зернистых карбидов можно нагревать до более высоких температур и в более широком интервале (770–820 °С).

Конечная структура стали зависит от скорости охлаждения и температуры сфероидизирующего отжига. Чем меньше скорость

охлаждения, тем до больших размеров возрастают глобулы карбида при распаде аустенита. Регулируя скорость охлаждения, можно получать структуры *глобулярного перлита* от точечного до крупнозернистого. Более мелкозернистый перлит обладает повышенной твердостью.

Сфероидизирующему отжигу подвергают углеродистые и легированные инструментальные и шарикоподшипниковые стали.

Отжигу на зернистый перлит подвергают также тонкие листы и прутки из низко- и среднеуглеродистой стали перед холодной штамповкой или волочением для повышения пластичности.

После отжига на зернистый перлит эвтектоидные и заэвтектоидные стали обладают наилучшей обрабатываемостью резанием.

Изотермический отжиг применяют для улучшения обрабатываемости легированных сталей. Он состоит в нагреве на $30-50^\circ\text{C}$ выше A_{c3} (как и при полном отжиге) и сравнительно быстром охлаждении до температуры ниже A_{r1} (обычно $660-680^\circ\text{C}$), изотермической выдержке при этой температуре для получения равновесной перлитной структуры и последующем охлаждении на воздухе (рис. 11.3).

Такой изотермический отжиг позволяет значительно сократить длительность процесса перекристаллизации, особенно для легированных сталей, которые для требуемого снижения твердости приходится охлаждать очень медленно при полном отжиге. Кроме того, при изотермическом отжиге обеспечивается получение более однородной ферритно-перлитной структуры стали.

Изотермический отжиг – более стабильный процесс; при его проведении легче поддерживать температуру на заданном уровне, чем регулировать скорость охлаждения при проведении полного отжига.

Изотермическому отжигу чаще всего подвергают поковки (штамповки) и сортовой прокат небольших размеров из легированной цементуемой стали.

Пружинную (канатную) проволоку из стали, содержащей $0,65-0,9\%$ С, перед холодным волочением подвергают изотермической обработке, которая называется *патентированием*. При патентировании проволоку подвергают высокотемпературной аустенизации (нагрев до температуры на $150-200^\circ\text{C}$ выше A_{c3}) для получения однородного аустенита, а затем пропускают через

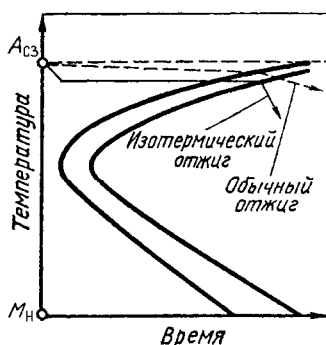


Рис. 11.3. Схема изотермического отжига

расплавленную соль с температурой 450–550 °С. В результате изотермического распада аустенита образуется тонкопластинчатый троостит или сорбит. Такая структура позволяет при холодной протяжке получать большие обжатия (более 75 %) без обрывов. После заключительного холодного волочения получается проволока с высокой прочностью (σ_b от 2000 до 2250 МПа).

Если при проведении отжига охлаждение после нагрева и выдержки проводится на воздухе, то такой процесс называется *нормализационным отжигом* или *нормализацией* (normalization).

При нормализации сталь нагревают до температуры на 30–50 °С выше линии *GSE* (см. рис. 11.1) и охлаждают на воздухе. Ускоренное по сравнению с обычным отжигом охлаждение обуславливает несколько большее переохлаждение аустенита (см. рис. 10.20). Поэтому при нормализации получается более тонкое строение эвтектоида (сорбит) и более мелкое эвтектоидное зерно. Кроме того, при нормализации частично подавляется выделение избыточных фаз (феррита в доэвтектоидной стали и цементита в заэвтектоидной). В результате прочность стали после нормализации становится больше прочности после отжига.

Нормализацию применяют чаще всего в следующих случаях: как промежуточную операцию для смягчения стали перед обработкой резанием; для устранения пороков и общего улучшения структуры стали перед закалкой.

Таким образом, назначение нормализации как промежуточной операции аналогично назначению отжига. Но так как нормализация выгоднее отжига, то ее всегда следует предпочесть отжигу, если оба эти вида обработки дают одинаковые результаты.

Но нормализация как операция смягчения стали не всегда может заменить отжиг. Так как склонность аустенита к переохлаждению растет с увеличением содержания в нем углерода и легирующих элементов, то разница в свойствах после отжига и после нормализации будет существенно зависеть от состава стали. Поэтому нормализацию широко применяют вместо смягчающего отжига для малоуглеродистых сталей, в которых аустенит слабо переохлаждается, но она не может применяться для смягчения высокоуглеродистых сталей, которые весьма ощутимо упрочняются при охлаждении на воздухе из-за значительного переохлаждения аустенита.

В заэвтектоидных сталях нормализация позволяет устранить грубую сетку вторичного цементита за счет того, что растворившийся при нагреве выше A_{cm} цементит при последующем ускоренном охлаждении в процессе нормализации стали не успевает вновь образовать грубую сетку цементита. Это заметно улучшает свойства стали.

Нормализацию используют и как окончательную термическую обработку средне- и высокоуглеродистых доэвтектоидных сталей, если требования к свойствам этих сталей умеренные и для них не обязательна закалка с высоким отпускком.

11.2. ЗАКАЛКА СТАЛИ

Закалка стали (quenching) состоит в нагреве ее выше температур фазовых превращений, выдержке для завершения всех превращений и охлаждении с высокой скоростью с целью получения при комнатной температуре неравновесных структур, обеспечивающих более высокую прочность и твердость стали.

В зависимости от температуры нагрева различают полную и неполную закалку. При полной закалке нагрев осуществляют на $30\text{--}50^\circ\text{C}$ выше A_{c3} или A_{cm} . После закалки получается мартенситная структура с некоторым количеством остаточного аустенита.

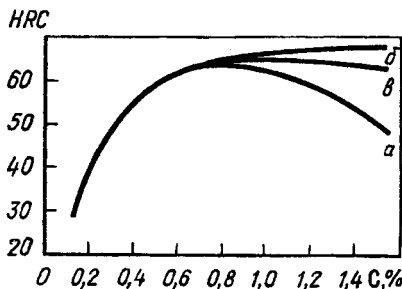
При неполной закалке сталь нагревают на $30\text{--}50^\circ\text{C}$ выше A_{c1} , но ниже A_{c3} или A_{cm} . В этом случае в нагретом состоянии структура доэвтектоидных сталей состоит из аустенита и феррита, а заэвтектоидных – из аустенита и вторичного цементита. При быстром охлаждении аустенит превращается в мартенсит, твердость которого зависит от содержания углерода в стали (рис. 11.4.)

После неполной закалки в доэвтектоидных сталях структура состоит из мартенсита и включений зерен феррита, а в заэвтектоидных – из мартенсита и округлых включений вторичного цементита. Наличие феррита в структуре закаленной доэвтектоидной стали снижает твердость, поэтому такая закалка применяется реже. Наличие избыточного цементита в структуре закаленной заэвтектоидной стали, наоборот, полезно.

Заэвтектоидные стали обычно используют для изготовления инструмента. Важнейшим требованием, предъявляемым к инструментальным сталям, является твердость. Твердость заэвтектоидных сталей после полной закалки снижается за счет значительного увеличения количества остаточного аустенита в мартенситной структуре этих сталей. Остаточного аустенита тем больше, чем большее количество углерода переходит в твердый раствор при нагреве стали.

Рис. 11.4. Влияние содержания углерода и температуры закалки на твердость стали:

α – нагрев выше A_{c3} ; δ – твердость собственно мартенсита; σ – нагрев выше A_{c1}



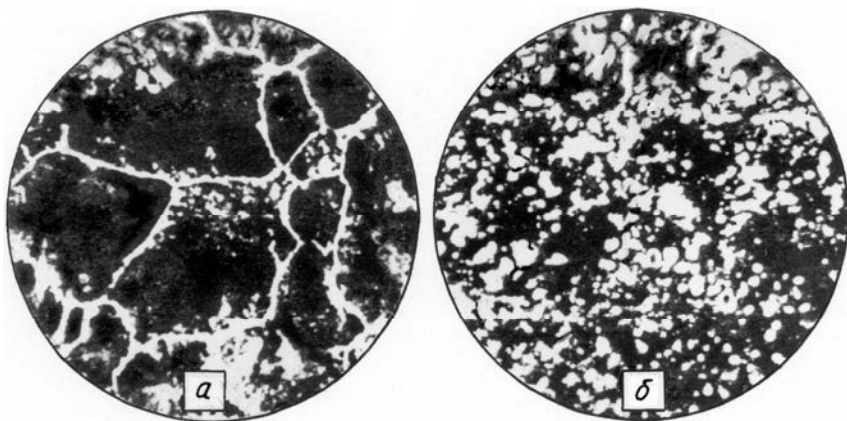
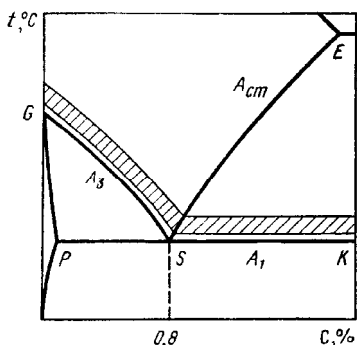


Рис. 11.5. Микроструктура заэвтектоидной стали с 1,2 % С:
а – избыточный цементит в виде сетки; *б* – зернистый цементит. $\times 500$

Округлые включения цементита не только не уменьшают, но даже увеличивают твердость, а следовательно, и износостойкость стали. Кроме того, поскольку нагрев ведется при температурах ниже A_{cm} , уменьшается рост зерна, снижаются термические напряжения при закалке и менее интенсивно обезуглероживается поверхность металлов.

Наиболее благоприятная структура заэвтектоидных сталей достигается тогда, когда включения вторичного цементита имеют форму сфероидов – зернистую форму (рис. 11.5). Цементитная сетка по границам зерен недопустима, так как увеличивает хрупкость стали. Поэтому закалке заэвтектоидных сталей должен предшествовать отжиг – сфероидизация.

Таким образом, для доэвтектоидных сталей рационально применять полную закалку, для заэвтектоидных – неполную (рис. 11.6).



При закалке для достижения максимальной твердости стремятся получать мартенситную структуру. Минимальная скорость охлаждения, необходимая для переохлаждения аустенита до мартенситного превращения, называется *критической скоростью закалки*. Скорость охлаждения определяется видом охлаждающей среды. Критическая скорость

Рис. 11.6. Оптимальные температуры нагрева под закалку углеродистых сталей

закалки определяется по диаграмме изотермического распада аустенита (см. рис. 10.20), из которой следует, что быстрое охлаждение необходимо в области наименьшей устойчивости аустенита (500–650 °С) с тем, чтобы предотвратить его превращение в феррито-цементитную смесь.

Ниже 300 °С, наоборот, целесообразно медленное охлаждение. При чрезмерно высоких скоростях охлаждения в металле могут возникнуть такие внутренние напряжения, которые способны привести к короблению или растрескиванию деталей.

Внутренние напряжения при закалке образуются из-за разницы температур по сечению деталей при их охлаждении и различного по времени протекания фазовых превращений в разных участках детали. Возникновение фазовых напряжений обусловлено большим удельным объемом мартенсита по сравнению с аустенитом.

При охлаждении закаливаемой стали в жидкой среде различают три периода, характеризующиеся разной скоростью охлаждения:

- 1) период пленочного кипения, когда теплопередаче препятствует образование паровой рубашки, из-за чего скорость охлаждения сравнительно невелика;

- 2) период пузырьчатого кипения, при котором паровая рубашка разрушается, и интенсивность охлаждения резко возрастает;

- 3) период конвективного теплообмена, когда температура детали ниже температуры кипения жидкости, а скорость охлаждения резко падает.

Применение растворов солей и щелочей уменьшает период пленочного кипения, что соответственно позволяет заметно повысить скорость охлаждения в перлитном интервале.

В восьмидесятые годы прошлого столетия в промышленности нашли применение новые закалочные среды, объединяемые в группу полимерных закалочных сред, которые обеспечивают в перлитном интервале скорость охлаждения, близкую к скорости охлаждения в воде, а в мартенситном интервале – близкую к скорости охлаждения в масле. Применение этих сред наиболее целесообразно для закалки деталей со сложной геометрией и большой разнотолщиной.

Значения скорости охлаждения сталей в различных средах приведены в табл. 11.1.

Данные табл. 11.1 показывают, что нет идеальной закалочной среды, удовлетворяющей условию достижения оптимальной скорости охлаждения при закалке от разных температур. Растворы солей и щелочей при образовании мартенсита могут вызвать коробление и трещины, а масло, имеющее хорошие свойства при этих температурах, менее выгодно при температурах 650–550 °С.

Таблица 11.1

Скорость охлаждения сталей в различных закалочных средах, °C/с

Закалочная среда	Интервал температур, °C	
	650–550	300–200
Вода, 18 °C (water)	600	270
Вода, 50 °C	100	270
10 %-й раствор NaOH в воде	1200	300
10 %-й раствор NaCl	1100	300
Минеральное масло (oil)	100–150	20–50
Спокойный воздух (air)	3	1
Полимерная закалочная среда ПК-2	300–550	50–100
Полимерная закалочная среда ВП-3	300–550	50–100

Прокаливаемость стали называется глубина проникновения закаленной зоны. Несквозная прокаливаемость обусловлена тем, что при закалке деталь охлаждается быстрее с поверхности и медленнее в сердцевине. Распределение скорости охлаждения по сечению детали показывает, что у поверхности скорость охлаждения максимальна, а в центре – минимальна (рис. 11.7).

Глубина проникновения закаленной зоны соответствует заштрихованному слою, т. е. проходит до точки пересечения кривых критической скорости закалки $v_{кр}$ и скорости $v_{охл}$. Чем меньше $v_{кр}$, тем глубже прокаливаемость. Прокаливаемость, как и критическая скорость охлаждения, тесно связана со скоростью превращения аустенита и, следовательно, с положением кривых на диаграмме изотермического превращения.

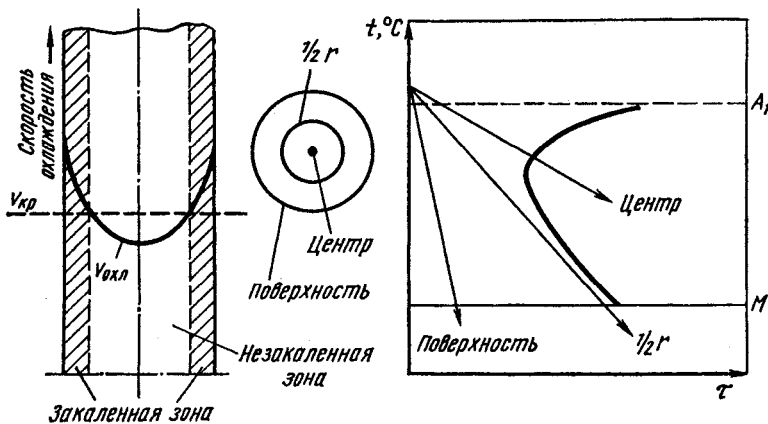
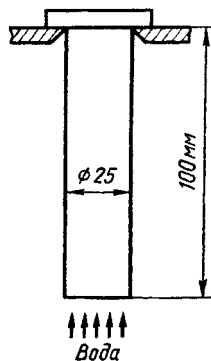


Рис. 11.7. Влияние скорости охлаждения на прокаливаемость стали

Рис. 11.8. Схема испытания на прокаливаемость методом торцевой закалки



За глубину прокаливаемости принимается слой с полумартенситной зоной: 50 % мартенсита и 50 % троостита.

Критический диаметр $D_{кр}$ есть максимальный диаметр сечения, прокаливающегося в данном охладителе насквозь (50 % мартенсита + 50 % троостита). В этом случае минимальная скорость охлаждения в центре детали $v_{охл} > v_{кр}$.

Критический диаметр при охлаждении в воде больше, чем при охлаждении в масле. Наиболее простой метод определения критического диаметра – метод торцевой закалки (рис. 11.8). После закалки измеряют твердость на боковой поверхности по высоте образца.

Прокаливаемость является важной характеристикой стали. При сквозной прокаливаемости по сечению изделия механические свойства одинаковы, при несквозной прокаливаемости в сердцевине наблюдается снижение прочности, пластичности и вязкости металла. Чем выше категория прочности, больше сечение и ответственнее деталь, тем большее значение имеет прокаливаемость.

На прокаливаемость оказывают влияние состав стали (содержание углерода и легирующих элементов) и характер закалочной среды. Легированные стали имеют значительно более высокую прокаливаемость по сравнению с углеродистыми, что связано с увеличением при легировании стали устойчивости переохлажденного аустенита. Прокаливаемость углеродистых сталей зависит от содержания углерода: с понижением его прокаливаемость падает. Уменьшение скорости охлаждения приводит к снижению прокаливаемости. При закалке в масле сквозная прокаливаемость деталей из среднеуглеродистой стали составляет всего лишь 3–4 мм, при закалке в воде – до 10–15 мм. С увеличением размеров заготовки прокаливаемость резко уменьшается. Так, в заготовке диаметром до 40 мм из стали 45 при закалке в воде мартенситная структура достигается на глубине всего лишь 4 мм.

Прокаливаемость является одним из основных критериев и при выборе марки стали рассматривается наряду с ее механическими свойствами, технологичностью и себестоимостью.

В некоторых случаях необходимая прокаливаемость может быть меньше сквозной. Если детали работают на кручение и изгиб, то возникающие в них напряжения уменьшаются от максимальных на поверхности до нуля в середине. Для таких деталей сквозная прокаливаемость необязательна, достаточно иметь прокаливаемость на расстоянии $1/2 - 1/4$ радиуса от поверхности.

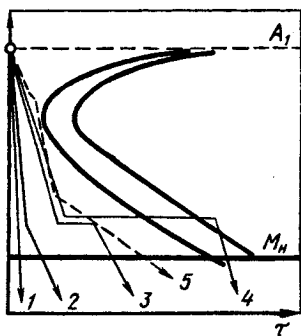


Рис. 11.9. Схема режимов при разных способах закалки:

1 — закалка в одном охладителе; 2 — закалка в двух средах; 3 — ступенчатая закалка; 4 — изотермическая закалка; 5 — идеальный режим охлаждения

Выбор способа охлаждения нагретой под закалку стальной детали зависит от ее формы, размеров и химического состава стали.

Чем сложнее форма и больше сечение детали, тем выше напряжения, возникающие при закалке, и больше опасность образования трещин. Чем больше содержание углерода в стали, тем больше объемные изменения протекают при превращении, тем больше опасность деформации и образования трещин, тем тщательнее должен быть выбор способа охлаждения при закалке.

Идеальная кривая охлаждения должна характеризоваться максимальной скоростью в начале охлаждения при прохождении интервала наименьшей устойчивости аустенита и минимальной скоростью в конце охлаждения при мартенситном превращении (рис. 11.9).

Наиболее простой способ закалки — это закалка в одном охладителе, при котором нагретая деталь погружается в охлаждающую жидкость и остается там до полного охлаждения. Недостатком этого способа является возникновение значительных внутренних напряжений. Для деталей из углеродистых сталей сечением более 5 мм наиболее широко применяемой закалочной средой является вода, для деталей меньших размеров и легированных сталей — масло.

Для уменьшения внутренних напряжений применяется закалка в двух средах, при которой деталь сначала охлаждают в воде до 300–400 °С, а затем для окончательного охлаждения переносят в масло. Недостатком этого способа является трудность регулирования выдержки деталей в первой охлаждающей жидкости.

Точное регулирование времени выдержки детали в первой охлаждающей жидкости достигается при ступенчатой закалке (рис. 11.9, кривая 3). При этом способе деталь быстро охлаждается погружением в соляную ванну с температурой, немного превышающей (на 30–50 °С) температуру мартенситного превращения данной стали M_n , выдерживается при этой температуре до достижения одинаковой температуры по всему сечению, после чего охлаждается на воздухе. Мартенситное превращение происходит при медленном охлаждении на воздухе, что резко снижает внутренние напряжения и возможность коробления.

Недостатком этого способа является ограничение размера деталей. Из-за низкой скорости охлаждения в сравнительно нагретой среде при закалке крупных деталей в их центральных зонах скорость охлаждения может оказаться ниже критической. Максимальный диаметр деталей из углеродистых сталей, закаливаемых этим способом, составляет 10 мм, легированных – 20–30 мм.

В отличие от ступенчатой при изотермической закалке сталь выдерживается в ваннах до окончания изотермического превращения аустенита. Температура соляной ванны обычно составляет 250–350 °С. В результате изотермической закалки получается структура бейнита с твердостью 45–55 HRC при сохранении повышенной пластичности и вязкости. Длительность выдержки определяется с помощью диаграмм изотермического превращения аустенита.

Закалка с самоотпуском применяется в случае термообработки инструмента типа зубил, молотков, в которых должны сочетаться высокие твердость и вязкость. В этом случае изделия выдерживают в закалочной ванне не до полного охлаждения. За счет тепла внутренних участков происходит нагрев поверхностных слоев до нужной температуры, т. е. самоотпуск.

В структуре стали, закаленной при комнатной температуре, присутствует некоторое количество остаточного аустенита. Остаточный аустенит снижает твердость и износостойкость деталей и может приводить к изменению их размеров при эксплуатации в условиях низких температур из-за самопроизвольного образования мартенсита из аустенита. Для уменьшения остаточного аустенита в структуре применяют обработку холодом.

Обработка холодом состоит в охлаждении стали ниже 0 °С до температур конца мартенситного превращения M_k (обычно не ниже –75 °С), получаемых в смесях сухого льда со спиртом. Обработка холодом должна проводиться сразу же после закалки во избежание стабилизации аустенита.

11.3. ОТПУСК СТАЛИ

Отпуск (tempering) является заключительной операцией термической обработки, состоящей из нагрева стали ниже его критической точки A_{c1} с последующим охлаждением, при котором формируется окончательная структура стали. Отпуск проводится после операции закалки. Изменения в структуре при нагреве закаленной стали приводят к изменению ее свойств (рис. 11.10).

Различают низкий, средний и высокий отпуск.

Низкий отпуск проводят при 150–200 °С. Целью низкого отпуска является снижение внутренних напряжений и некоторое

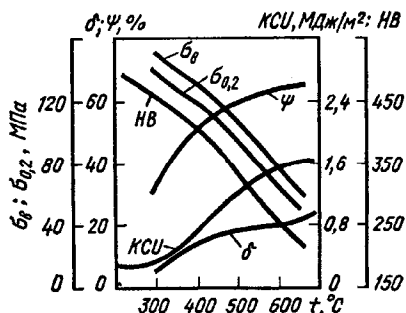


Рис. 11.10. Изменение механических свойств закаленной стали, содержащей 0,4 % С, в зависимости от температуры отпуска

уменьшение хрупкости мартенсита при сохранении высокой твердости и износостойкости деталей. Структура стали после низкого отпуска представляет собой мартенсит отпуска. Основная область применения низкого от-

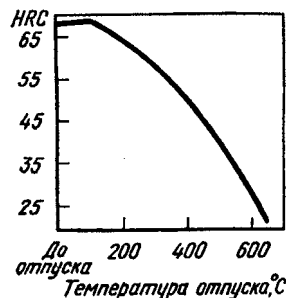
пуска — режущий и мерительный инструмент, а также машиностроительные детали, которые должны обладать высокой твердостью и износостойкостью.

Средний отпуск проводят при 350–450 °С. Цель среднего отпуска состоит в некотором снижении твердости при значительном увеличении предела упругости. Структура стали представляет собой троостит отпуска, обеспечивающий высокие пределы прочности, упругости и выносливости, а также улучшение сопротивляемости действию ударных нагрузок.

Высокий отпуск проводят при 550–650 °С. Цель высокого отпуска — достижение оптимального сочетания прочностных, пластических и вязких свойств. Структура стали представляет собой однородный сорбит отпуска с зернистым цементитом. Область применения высокого отпуска — конструкционные стали, детали из которых подвергаются воздействию высоких напряжений и ударным нагрузкам.

Термическая обработка, состоящая из закалки с высоким отпуском, улучшающая общий комплекс механических свойств, является основным видом термической обработки конструкционных сталей. Она называется *улучшением*.

Температуру отпуска обычно выбирают в зависимости от заданной твердости. В этом случае изделие закаливают на максимальную твердость, а затем отпуском твердость снижают до заданной.

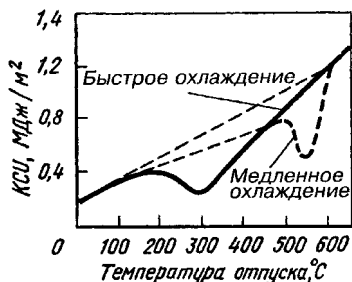


Изменение твердости при отпуске закаленной углеродистой стали, содержащей 0,8 % С, показано на рис. 11.11.

Вязкость сталей, особенно легированных, зависит от режима отпуска: температуры, времени выдержки и скорости охлаждения.

Рис. 11.11. Зависимость твердости закаленной эвтектоидной углеродистой стали от температуры отпуска

Рис. 11.12. Влияние температуры отпуска и скорости охлаждения после отпуска на ударную вязкость хромокремнистой стали



дения после отпуска (рис. 11.12). При определенных температурах и медленном охлаждении в сталях появляется отпускная хрупкость (temper brittleness).

Принято различать отпускную хрупкость I и II рода.

Отпускная хрупкость I рода (необратимая) наблюдается при отпуске как легированных, так и углеродистых сталей при температуре около 300 $^{\circ}\text{C}$ (в интервале 250–400 $^{\circ}\text{C}$).

Причина отпускной хрупкости I рода — неравномерность распада мартенсита по границам и внутри зерна при отпуске. Вблизи границ карбиды выделяются интенсивнее, там создается концентрация напряжений, что делает границы зерен более хрупкими. При повышении температуры отпуска или увеличении продолжительности нагрева структура по сечению зерна выравнивается, и отпускная хрупкость I рода устраняется. Повторный отпуск при температуре 250–400 $^{\circ}\text{C}$ не приводит к отпускной хрупкости.

Отпускная хрупкость II рода (обратимая) наблюдается при медленном охлаждении после отпуска при температурах 450–550 $^{\circ}\text{C}$. Этот вид отпускной хрупкости обратим, так как при повторном нагреве, но быстром охлаждении при этой же температуре он исчезает.

При медленном охлаждении по границам зерен успевают выделяться мелкие карбиды, фосфиды и нитриды, которые приводят к их охрупчиванию. При быстром охлаждении эти частицы не выделяются.

Этот вид хрупкости характерен для легированных сталей, причем чаще наблюдается в сталях с повышенным содержанием хрома и марганца. Введение в сталь даже небольших количеств молибдена (0,2–0,3 % Mo) или вольфрама (0,6–1,0 % W) резко снижает склонность к отпускной хрупкости II рода.

Мерами борьбы с отпускной хрупкостью II рода являются охлаждение после отпуска не на воздухе, а в масле, а для крупных деталей — даже в воде, а также дополнительное легирование стали молибденом или вольфрамом.

ПОВЕРХНОСТНОЕ УПРОЧНЕНИЕ СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ**12.1. УПРОЧНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТОДОМ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ**

Эффективными способами упрочнения поверхностного слоя являются дробеструйная обработка, позволяющая прорабатывать стальные детали на глубину до 0,7 мм, и обкатка поверхности роликами на глубину до 15 мм. При этом происходит наклеп поверхности детали, позволяющий повысить ее усталостную прочность без изменения материала и режима термической обработки. Наклепу подвергают готовые детали, прошедшие механическую и термическую обработку.

При дробеструйной обработке на поверхность деталей из специальных дробемеров с большой скоростью направляют поток стальной или реже чугунной дроби диаметром 0,5–1,5 мм. Удары дроби вызывают пластическую деформацию поверхностного слоя, вследствие чего он становится более твердым. В нем создаются остаточные напряжения сжатия, и тем самым повышается усталостная прочность. Если в поверхностном слое присутствует остаточный аустенит, то благодаря наклепу происходит его фазовое превращение с образованием мартенсита, что дополнительно увеличивает твердость и износостойкость. Благодаря дробеструйной обработке сглаживаются мелкие поверхностные дефекты, являющиеся концентраторами напряжений.

Дробеструйной обработке подвергают поверхность рессор и пружин, зубчатых колес, звеньев гусениц, гильз и поршней. В результате дробеструйной обработки предел выносливости рессор увеличивается в 1,5 раза и в несколько раз возрастает их долговечность.

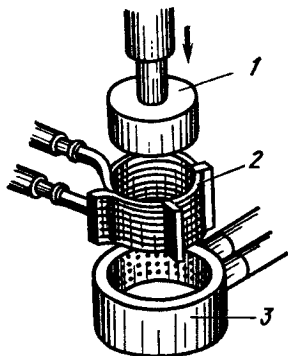
Обкатку роликами проводят с помощью специальных приспособлений на обычных токарных или строгальных станках. Давление на ролики осуществляется гидравлически или с помощью пружин. Обкатку роликами применяют для обработки шеек валов, осей железнодорожных вагонов, коленчатых валов и других деталей. Помимо упрочнения обкатка повышает чистоту обрабатываемой поверхности.

12.2. ПОВЕРХНОСТНАЯ ЗАКАЛКА

Поверхностная закалка состоит в нагреве поверхностного слоя стали выше A_{c3} с последующим охлаждением для получения высокой твердости и прочности в поверхностном слое детали в сочетании с вязкой сердцевиной.

Рис. 12.1. Поверхностная закалка с нагревом токами высокой частоты:

1 – закаливаемая деталь; 2 – индуктор; 3 – охладитель



Высокая скорость высокочастотного нагрева (сотни градусов в секунду) обуславливает смещение фазовых превращений в область более высоких температур. Следовательно, температура высокочастотной закалки должна быть выше температуры закалки при обычном печном нагреве и тем выше, чем больше скорость нагрева и грубее выделения избыточного феррита в доэвтектоидных сталях. Например, сталь 40 при печном нагреве закаливают с температур 840–860 °С, при индукционном нагреве со скоростью 250 °С/с – с температур 880–920 °С, а при скорости нагрева 400 °С/с – с 930–980 °С.

Нагрев под закалку производят токами высокой частоты (ТВЧ) – наиболее распространенным способом, в расплавленных металлах или солях, пламенем газовых или кислородно-ацетиленовых горелок, а также лазерным излучением.

При нагреве ТВЧ магнитный поток, создаваемый переменным током, проходящим по проводнику (индуктору), индуцирует вихревые токи в металле детали, помещенной внутри индуктора (рис. 12.1).

Форма индуктора соответствует внешней форме изделия. Индуктор представляет собой медные трубки с циркулирующей внутри водой для охлаждения. Скорость нагрева зависит от количества выделившейся теплоты, пропорционального квадрату силы тока и сопротивлению металла.

Плотность тока по сечению детали неравномерна, по поверхности она значительно выше, чем в сердцевине. Основное количество теплоты выделяется в тонком поверхностном слое. Глубина проникновения тока в металл зависит от свойств нагреваемого металла и обратно пропорциональна квадратному корню из частоты тока. Чем больше частота тока, тем тоньше получается закаленный слой. Обычно применяют машинные генераторы с частотой 500–15000 Гц и ламповые генераторы с частотой до 10^6 Гц. При использовании машинных генераторов толщина закаленного слоя составляет 2–10 мм, ламповых – от десятых долей миллиметра до 2 мм.

После нагрева в индукторе деталь охлаждают с помощью специального охлаждающего устройства. Через имеющиеся в нем отверстия на поверхность детали разбрызгивается охлаждающая жидкость.

Структура закаленного слоя состоит из мартенсита, а переходной зоны – из мартенсита и феррита. Глубинные слои нагреваются до температур ниже критических и при охлаждении не упрочняются. Для повышения прочности сердцевины перед поверхностной закалкой деталь иногда подвергают нормализации или улучшению. Нагрев длится обычно до 10 с, причем скорость нагрева составляет 100–1000 °C/с.

Преимуществами поверхностной закалки ТВЧ являются регулируемая глубина закаленного слоя; высокая производительность и возможность автоматизации; отсутствие обезуглероживания и окалинообразования; минимальное коробление детали. К недостаткам относятся высокая стоимость индуктора (индивидуального для каждой детали) и, следовательно, малая применимость ТВЧ к условиям единичного производства.

Для поверхностной закалки применяют обычно углеродистые стали, содержащие около 0,4 % С. Глубокая прокаливаемость при этом методе не используется, поэтому легированные стали обычно не применяют. После закалки проводят низкий отпуск при 200 °C или даже самоотпуск. После закалки и отпуска твердость стали 45–55 HRC на поверхности и 25–30 HRC в сердцевине.

Высокочастотной закалке подвергают шейки коленчатых валов, кулачковых валов, гильзы цилиндров, поршневые пальцы, детали гусениц, пальцы рессоры и т. д. Выбор толщины упрочняемого слоя зависит от условий работы детали. Если от детали требуется только высокая износостойкость, толщина упрочняемого слоя составляет 1,5–3 мм, в случае высоких контактных нагрузок и возможной перешлифовки оптимальная толщина возрастает до 5–10 мм.

Для поверхностной закалки может использоваться нагрев лазером. Это позволяет избежать необходимости изготовления индивидуальных индукторов. Лазеры – это квантовые генераторы оптического диапазона, в основу работы которых положено усиление электромагнитных колебаний за счет индукционного излучения атомов (молекул). Лазерное излучение распространяется очень узким пучком и характеризуется высокой концентрацией энергии. Источниками генерируемого излучения служат твердые тела (рубины, алюминиевые граниты, иттрий, стекла) и газы (He, Ne, Ar, CO₂).

Под действием лазерного излучения поверхность деталей за короткий промежуток времени (10^{-3} – 10^{-7} с) нагревается до высоких температур. После прекращения облучения нагретые участки быстро охлаждаются благодаря интенсивному отводу теплоты холодными объемами металла. Происходит закалка тонкого поверхностного слоя.

Лазерная обработка поверхности стальных и чугуновых деталей существенно увеличивает их износостойкость, предел выносливости при изгибе и предел контактной выносливости. Лазерная обработка – перспективный метод поверхностного упрочнения изделий сложной формы, работающих в условиях износа и усталостного нагружения.

12.3. ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СТАЛИ

Общие сведения

Химико-термической обработкой (ХТО) называют процесс, сочетающий в себе поверхностное насыщение стали тем или иным элементом при высокой температуре и термическое воздействие, в результате которых происходит изменение химического состава, микроструктуры и свойств поверхностных слоев деталей.

Химико-термическая обработка включает в себя цементацию, азотирование, цианирование, алитирование, силицирование и т. д. Насыщение поверхностного слоя происходит при нагреве детали до определенной температуры в среде, легко выделяющей насыщающий элемент в активном состоянии, и выдержке при этой температуре. Среда, выделяющие насыщающий элемент, могут быть газообразными, жидкими и твердыми.

В отличие от поверхностной закалки при химико-термической обработке разница в свойствах достигается изменением не только структуры металла, но и его химического состава. ХТО не зависит от формы деталей. Она обеспечивает получение упрочненного слоя одинаковой толщины по всей поверхности. ХТО дает более существенное различие в свойствах поверхности и сердцевины деталей. ХТО изменяет химический состав и структуру поверхностного слоя, а поверхностная закалка – только структуру. Вместе с тем ХТО уступает поверхностной закалке по производительности.

Основные элементарные процессы любого вида химико-термической обработки следующие:

1. *Диссоциация* – выделение насыщающего элемента в активном атомарном состоянии в результате разложения исходных веществ: $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$; $2\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{N}_2$ и т. д. Степень распада молекул газа (%) называют *степенью диссоциации*.

2. *Абсорбция* – захват поверхностью металла свободных атомов насыщающего элемента. Атомы металла, находящиеся на поверхности, имеют свободные валентности. При подаче к поверхности детали атомов насыщающего элемента эти свободные валентности вступают в действие, что уменьшает поверхностную энергию металла. С повышением температуры абсорбционная способность металла увеличивается. Развитию процесса абсорбции способствуют

ет возможность диффундирующего элемента образовывать с основным металлом твердые растворы или химические соединения.

3. *Диффузия* – проникновение насыщающего элемента в глубь металла. В результате абсорбции химический состав поверхностного слоя меняется, при этом создается градиент концентраций насыщающего элемента в поверхностных и нижележащих слоях. Диффузия протекает легче при образовании твердых растворов внедрения (C, N), чем твердых растворов замещения (Al, Cr, Si). Поэтому при диффузионной металлизации процесс ведут при более высоких температурах.

Поверхностный слой детали, отличающийся от исходного материала по химическому составу, называется *диффузионным слоем*. Материал детали под диффузионным слоем с неизменившимся химическим составом называется *сердцевиной*.

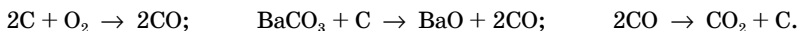
Цементация стали

Цементацией называется процесс диффузионного насыщения поверхностного слоя стальных деталей углеродом. Цель цементации – достижение высокой твердости и износостойкости поверхности детали в сочетании с вязкой сердцевиной. На цементацию поступают механически обработанные детали с припуском на шлифование 50–100 мкм. В тех случаях, когда цементации подвергается только часть детали, остальные участки защищают либо специальными огнеупорными обмазками, либо тонким слоем (20–40 мкм) меди, нанесенным электролитическим способом.

Цементации подвергают стали с низким содержанием углерода (0,1–0,2 % C). После цементации на поверхности концентрация углерода достигает 1,0 %. Глубина цементированного слоя (при содержании углерода порядка 0,4 %) обычно лежит в пределах 0,5–2,5 мм. Для достижения высокой твердости поверхности и вязкой сердцевины после цементации всегда проводят закалку с низким отпускком.

Различают два основных вида цементации: в твердой и газовой средах. Среда, поставляющая углерод к поверхности детали, подвергаемой цементации, называется *карбюризатором*.

Твердая цементация производится в специальных стальных ящиках, в которых детали укладывают попеременно с карбюризатором. Ящики закрывают крышками и замазывают огнеупорной глиной для предотвращения утечки газов. В качестве твердого карбюризатора используют дубовый и березовый древесный уголь и активизаторы BaCO_3 или Na_2CO_3 . При нагреве до температуры 930–950 °C идут реакции:



Образующиеся активные атомы углерода диффундируют в решетку γ -железа.

Процесс цементации проводят выше $A_{с3}$ (обычно при 910–930, реже при 1000–1050 °С), когда сталь находится в аустенитном состоянии, которое характеризуется высокой растворимостью углерода. Толщина цементованного слоя в зависимости от состава стали и назначения изделия может составлять 0,5–2 мм.

Газовая цементация является основным процессом массового производства. Стальные детали нагревают в газовых смесях, содержащих СО, CH_4 и др. Газовая цементация проходит быстро, так как не требует времени на прогрев ящика и карбюризатора. Слой толщиной 1 мм образуется за 6–7 ч.

После цементации характерно неравномерное распределение углерода по сечению детали. Полученный в результате цементации наружный слой содержит более 0,8 % С и имеет структуру заэвтектоидных сталей – перлит и вторичный цементит. Глубже лежит слой эвтектоидного состава с перлитной структурой, а далее – слой с феррито-перлитной структурой.

После цементации из-за длительной выдержки при высоких температурах сталь становится крупнозернистой. Это обстоятельство необходимо учитывать при назначении обязательной после цементации термической обработки. Целью термической обработки является упрочнение поверхности с одновременным измельчением зерна и получением вязкой сердцевины.

В зависимости от назначения детали применяют различные варианты термической обработки (рис. 12.2).

Менее ответственные детали подвергают закалке непосредственно с цементационного нагрева с последующим низким отпуском

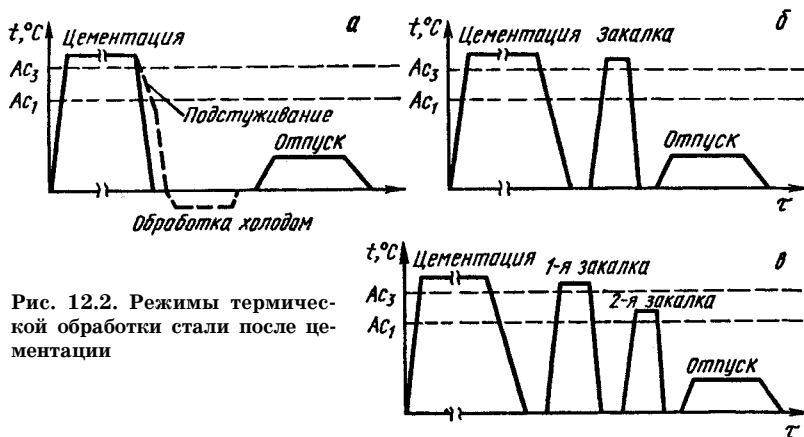


Рис. 12.2. Режимы термической обработки стали после цементации

(рис. 12.2, а). Крупное зерно аустенита, выросшее в результате длительной цементации, дает грубокристаллический мартенсит отпуска в поверхностном слое и крупнозернистую феррито-перлитную структуру в сердцевине детали. Эти недостатки в определенной мере устраняются при использовании наследственно мелкозернистых сталей и применении газовой цементации, сокращающей время пребывания стали при высокой температуре. Подстуживание при закалке до 750–800 °С снижает внутренние напряжения, а обработка холодом уменьшает количество остаточного аустенита в цементованном слое.

При более высоких требованиях к структуре после цементации детали подвергают охлаждению на воздухе, однократной закалке с нагрева выше A_{c3} и низкому отпуску (рис. 12.2, б). При этом в сердцевине и на поверхности детали происходят перекристаллизация и измельчение зерна. Однако в поверхностном высокоуглеродистом слое наблюдается некоторый перегрев, так как оптимальный закалочный нагрев заэвтектоидных сталей – это нагрев выше A_{c1} , но ниже A_{cm} .

Особо ответственные детали после цементации подвергают двойной закалке с низким отпуском (рис. 12.2, в). При первой закалке с температуры на 30–50 °С выше A_{c3} происходит перекристаллизация сердцевины детали с образованием мелкого аустенитного зерна, обеспечивающего мелкозернистость продуктов распада. Одновременно при этом цементитная сетка в поверхностном слое растворяется. При нагреве под вторую закалку мартенсит, полученный после первой закалки, претерпевает отпуск, и при этом образуются глобулярные карбиды, увеличивающие твердость поверхностного заэвтектоидного слоя. Кроме того, при второй закалке с температуры выше A_{c1} на 30–50 °С обеспечивается мелкое зерно в поверхностном слое.

После такой термообработки поверхностный заэвтектоидный слой имеет структуру отпущенного мартенсита с включениями глобулярных карбидов. Структура сердцевины определяется химическим составом стали. При цементации углеродистой стали из-за низкой прокаливаемости сердцевина имеет феррито-перлитную структуру.

Легированная сталь при цементации позволяет получать в сердцевине структуру сорбита, троостита или даже мартенсита, но благодаря низкой концентрации углерода сердцевина будет иметь высокую ударную вязкость.

Азотирование стали

Азотированием называется процесс насыщения поверхностного слоя азотом. Целью азотирования является создание поверхностного слоя с особо высокой твердостью, износостойкостью, по-

вышенной усталостной прочностью и сопротивлением коррозии в водной среде, паровоздушной и влажной атмосфере.

Процесс азотирования состоит в выдержке в течение довольно длительного времени (до 60 ч) деталей в атмосфере аммиака при 500–600 °С. При более высокой температуре образуются более крупные нитриды, и твердость уменьшается. Азотирование проводят в стальных герметически закрытых ретортах, в которые поступает аммиак. Реторту помещают в нагревательную печь. Поступающий из баллонов аммиак при нагреве разлагается на азот и водород: $\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{H} + \text{N}$.

Активные атомы азота проникают в решетку α -железа и диффундируют в ней. Образующиеся при этом нитриды железа еще не обеспечивают достаточно высокой твердости. Высокую твердость азотированному слою придают нитриды легирующих элементов, прежде всего хрома, молибдена, алюминия. При совместном легировании стали хромом, молибденом, алюминием твердость азотированного слоя по Виккерсу достигает 1200 HV, в то время как после цементации и закалки твердость составляет 900 HV.

Благодаря высокой твердости нитридов легирующих элементов азотированию обычно подвергают легированные среднеуглеродистые стали. К таким сталям относятся 38Х2МЮА, 35ХМА, более дешевая 38Х2Ю6, а также некоторые штамповые стали, например 3Х2В8, 5ХНМ.

Азотированию обычно подвергают готовые изделия, прошедшие механическую и окончательную термическую обработку (закалку с высоким отпускком 600–675 °С, температура которого выше максимальной температуры азотирования). После такой термической обработки металл приобретает структуру сорбита, имеющую высокую прочность и вязкость. Эта структура сохраняется в сердцевине детали и после азотирования. Высокая прочность металлической основы необходима для того, чтобы тонкий и хрупкий азотированный слой не продавливался при работе детали. Высокая твердость азотирования достигается сразу и не требует последующей термической обработки. Это важное преимущество процесса азотирования.

Участки, не подлежащие азотированию, защищают нанесением тонкого слоя олова (10–15 мкм) электролитическим методом или жидкого стекла. Глубина азотированного слоя достигает 0,3–0,6 мм. Из-за сравнительно низких температур скорость азотирования значительно меньше, чем скорость цементации, и составляет всего 0,01 мм/ч и менее.

По сравнению с цементацией азотирование имеет ряд преимуществ и недостатков. Преимуществами азотирования являются более высокая твердость и износостойкость поверхностного

слоя, сохранение им высоких свойств при нагреве до 500 °С, а также высокие коррозионные свойства. В азотированном слое создаются остаточные напряжения сжатия, что повышает усталостную прочность. Кроме того, после азотирования не требуется закалки, что позволяет избежать сопутствующих закалке дефектов.

К недостаткам азотирования по сравнению с цементацией относятся более высокая длительность процесса и необходимость применения дорогостоящих легированных сталей. Поэтому азотирование проводят при изготовлении более ответственных деталей, от которых требуется особо высокое качество поверхностного слоя.

Азотирование применяют в машиностроении для изготовления мерительного инструмента, гильз, цилиндров, зубчатых колес, шестерен, втулок, коленчатых валов и др.

Цианирование стали

Цианированием (нитроцементацией) называется процесс совместного насыщения поверхности стальных деталей азотом и углеродом. Основная цель цианирования состоит в повышении твердости и износостойкости деталей.

При цианировании нагрев осуществляется либо в расплавленных солях, содержащих цианистые соли NaCN или KCN , либо в газовой среде, состоящей из смеси CH_4 и NH_3 . Состав и свойства цианированного слоя зависят от температуры проведения цианирования.

В зависимости от температуры процесса различают высокотемпературное (850–950 °С) и низкотемпературное (500–600 °С) цианирование. Чем выше температура цианирования, тем меньше насыщение поверхностного слоя азотом и больше углеродом. Совместная диффузия углерода и азота протекает быстрее, чем диффузия каждого из этих элементов в отдельности.

При низкотемпературном цианировании поверхностный слой насыщается преимущественно азотом. Низкотемпературному цианированию обычно подвергают окончательно изготовленный и заточенный режущий инструмент из быстрорежущих марок стали с целью повышения его износостойкости и красностойкости. После низкотемпературного цианирования отпуск не производится. Глубина цианированного слоя 0,01–0,04 мм с твердостью 1000 HV.

После высокотемпературного цианирования на глубину 0,6–1,8 мм в течение 3–10 ч детали подвергают закалке и низкому отпуску. Твердость после термообработки составляет 59–62 HRC.

По сравнению с цементованным цианированный слой имеет несколько более высокую твердость и износостойкость, а также

более высокое сопротивление коррозии. В ваннах можно подвергать цианированию мелкие детали, например детали часовых механизмов, для которых достаточно получение слоя небольшой толщины.

Недостатком цианирования является более высокая стоимость процесса, связанная с необходимостью строгого соблюдения правил техники безопасности из-за высокой токсичности цианистых солей.

Диффузионная металлизация

Диффузионной металлизацией называется процесс диффузионного насыщения поверхностных слоев стали различными металлами. Детали, поверхность которых насыщена алюминием, хромом, кремнием, бором, приобретают ряд ценных свойств, например жаростойкость, коррозионную стойкость, повышенную износостойкость и твердость.

Металлизация бывает твердая, жидкостная и газовая. При жидкостной металлизации стальную деталь погружают в расплав металла. При твердой и газовой металлизации насыщение происходит с помощью летучих соединений хлора с металлом AlCl_3 , CrCl_3 , SiCl_4 , которые при температуре 100–1100 °С вступают в обменную реакцию с железом с образованием диффундирующего элемента в активном состоянии.

При алитировании, т. е. насыщении алюминием, которое обычно проводится в порошкообразных смесях или расплавленном алюминии, детали приобретают повышенную коррозионную стойкость благодаря образованию плотной пленки Al_2O_3 , предохраняющей металл от окисления. Толщина слоя составляет 0,2–0,5 мм.

При хромировании обеспечивается высокая стойкость против газовой коррозии до 800 °С, а также стойкость против коррозии в воде, морской воде и кислотах. Толщина слоя составляет до 0,2 мм.

Силицирование, т. е. насыщение кремнием, придает высокую кислотоупорность в соляной, серной и азотной кислотах и применяется для деталей, используемых в химической и нефтяной промышленности; толщина слоя лежит в пределах 0,3–1,0 мм.

Борирование придает поверхностному слою исключительно высокую твердость (до 1800–2000 HV), износостойкость и устойчивость против коррозии в различных средах. Борирование часто проводят при электролизе расплавленных солей, например буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; стальная деталь служит катодом. При температуре около 150 °С и выдержке 205 ч на поверхности образуется твердый борид железа, и толщина слоя достигает 0,1–0,2 мм.

Раздел V. ПРОМЫШЛЕННЫЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ

Глава 13

МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННОЙ ПРОЧНОСТИ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ

13.1. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ЧИСТОЙ СТАЛИ

Способы массового производства

Качество стали зависит от содержания газов, вредных примесей (сера, фосфор, цветные металлы), количества, размеров и формы неметаллических включений.

Для массового производства стали используют мартеновские печи, кислородные конвертеры и дуговые электропечи. Самой чистой по сере и фосфору является электросталь, однако по суммарному содержанию примесей цветных металлов и газов она не лучше сталей других способов производства.

Учитывая, что доля металлолома в шихте кислородного конвертера составляет 15–20 %, а в шихте мартеновской печи – до 70 %, конвертерная сталь содержит меньшее количество примесей цветных металлов.

Переход на выплавку электростали с использованием до 80 % металлизированных окатышей (продукт прямого восстановления железа из руды, содержащий менее 0,02 % серы и фосфора, менее 0,01 % Pb, Sn, Bi, Sb, As) может быть дополнительным резервом повышения качества стали.

Раскисление жидкой стали является основным процессом, снижающим содержание кислорода. Образующиеся оксиды MnO, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ благодаря меньшей растворимости переходят из жидкого металла в шлак, однако часть их остается в металле в виде неметаллических включений. Неметаллические включения дополнительно могут поступать в сталь в результате разрушения огнеупорной футеровки сталеплавильных агрегатов и ковшей, а также при вторичном окислении струи металла во время его выпуска из печи и разливки. Кроме того, неметаллические включения могут образовываться в твердой стали в процессе ее кристаллизации.

Неметаллические включения существенно снижают конструкционную прочность. Они нарушают сплошность металлической основы и служат концентраторами напряжений. Хотя содержание неметаллических включений в стали составляет по объему всего лишь 0,1–0,3 %, а по массе примерно в 2 раза меньше,

они ответственны за зарождение и последующее развитие 70–90 % микротрещин. Концентрация напряжений обусловлена различием коэффициентов теплового расширения включений и матрицы. Скопления движущихся дислокаций, образовавшихся в окрестностях включений, могут приводить к зарождению микротрещин по механизму Зинера – Мотта – Стро. При недостаточном запасе вязкости, характерном для многих высокопрочных сталей, это может привести к хрупкому разрушению.

Для улучшения качества жидкой стали в условиях массового производства применяют выпечные методы ее обработки. Широкое распространение получили методы обработки металла в ковше синтетическими шлаками, продувки аргоном и выпечное вакуумирование в ковше и изложнице при разливке.

Сущность метода обработки в ковше синтетическими шлаками состоит в следующем. В отдельной электропечи выплавляют шлак заданного состава, состоящий в основном из смеси оксидов CaO и Al_2O_3 с низким содержанием FeO . Шлак заливают в ковш, а затем в этот ковш на шлак выпускают металл из сталеплавильной печи. Синтетический шлак при этом интенсивно перемешивается с металлом. Поверхность контакта во много раз превышает поверхности естественного раздела шлак – металл в печи и в ковше при обычной технологии. Взаимодействие металла с эмульгированным шлаком способствует интенсивной десульфурации и некоторому снижению содержания оксидов в стали.

Основной целью продувки в ковше инертным аргоном является удаление растворенных газов, взвешенных неметаллических включений, выравнивание состава и температуры металла перед разливкой. Аргон подводится через донные пористые пробки. В результате продувки из стали удаляется до 50 % O, 40 % H и 15 % N, а содержание неметаллических включений уменьшается на 30–50 %.

Принцип вакуумной обработки состоит в том, что при снижении атмосферного давления уменьшается растворимость газов (кислорода, азота, водорода) в жидкой стали, и они удаляются из металла. Одновременно происходит более глубокое раскисление имеющимся в стали углеродом с удалением образующегося оксида CO.

Различают три способа вакуумирования. Наиболее простым является вакуумирование в ковше, помещенном в герметическую камеру, в которой создают разряжение. Недостатком этого способа является то, что рафинировочные процессы развиваются только в поверхностном слое металла.

Более эффективно порционное и циркуляционное вакуумирование стали, при котором металл периодически пропускают через

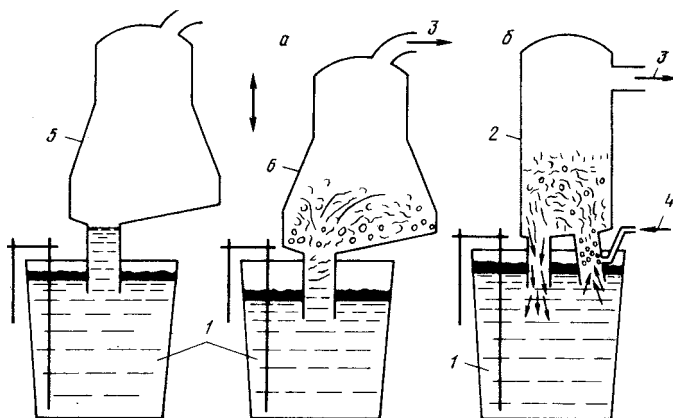


Рис. 13.1. Порционное (а) и циркуляционное (б) вакуумирование стали:

1 – ковш с металлом; 2 – вакуумная камера; 3 – к вакуумному насосу; 4 – поступление нейтрального газа; 5 – вакуумная камера в верхнем положении; 6 – то же, в нижнем положении

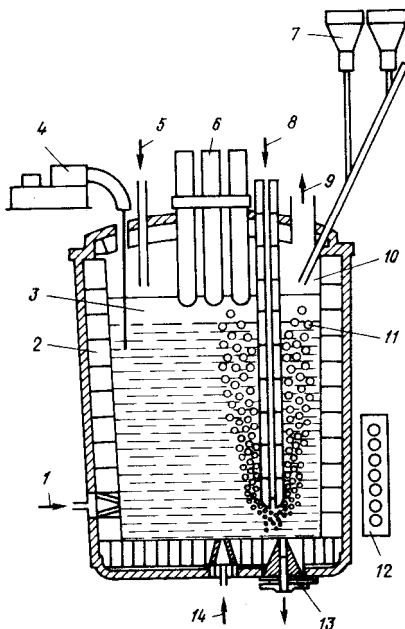
вакуумную камеру малыми порциями (рис. 13,1, а), либо циркуляционное эжектирование инертным газом (рис. 13.1, б). Для глубокой дегазации металл многократно проходит через камеру. Одновременно с дегазацией достигается хорошее перемешивание и усреднение состава стали. Для предотвращения снижения температуры металла камеры могут быть оборудованы устройствами для дополнительного подогрева металла.

Недостатком этих способов вакуумирования является вторичное поглощение газов струей металла при разливке в изложницы на воздухе. Для его устранения струю металла защищают инертным газом или, что более радикально, разливку из ковша производят непосредственно в изложницы, помещенные в вакуумной камере.

Для совмещения дегазации за счет вакуумирования и обработки шлаками с удалением вредных примесей и неметаллических включений применяют комплексное выпечное рафинирование на установках типа "печь – ковш". Такие установки оснащены устройством для продувки аргоном, статором для электромагнитного перемешивания металла, нагревательным устройством, системами вакуумирования и бункерами для подачи ферросплавов и лигатуры (рис. 13.2). В результате такой комплексной обработки содержание водорода составляет менее 2 см^3 на 100 г металла, кислорода – менее $0,005 \%$, серы – до $0,005\text{--}0,010 \%$. Подогрев и перемешивание обеспечивают стабильную температуру при разливке.

Рис. 13.2. Принципиальная схема установки для внепечной обработки стали (модельный реактор):

1 – продувка, окислительное рафинирование (Ar , O_2); 2 – огнеупорная футеровка; 3 – активный шлак; 4 – устройство для ввода присадочной проволоки наполнителем; 5 – продувка (O_2); 6 – электроды для подогрева; 7 – бункеры для лигатуры; 8 – вводы для Ar , N_2 , порошков; 9 – откачка; 10 – вакуум, газовая атмосфера (Ar , N_2 , O_2 , ...); 11 – продувка газом (Ar , N_2); 12 – индуктивная мешалка; 13 – шиберный затвор; 14 – продувка газом (Ar , N_2)



Рафинирование стали в установках печь – ковш обеспечивает массовое производство металла особо высокого качества. Сталь имеет однородный состав, высокие характеристики пластичности, вязкости и трещиностойкости. Одновременно практически полностью подавляется флокеночувствительность стали.

Электрорафинирующие переплавы

Развитие новых отраслей техники обусловило необходимость производства сталей с особыми свойствами – высокой прочностью в сочетании с пластичностью, жаропрочностью, контактной выносливостью. С применением высокопрочных сталей и сплавов возросли требования к их чистоте по содержанию вредных примесей, газов и неметаллических включений. Производство таких материалов стало возможным благодаря применению электрошлакового (ЭШП), вакуумно-дугового (ВДП), электронно-лучевого (ЭЛП) переплавы в водоохлаждаемом кристаллизаторе, предварительно изготовленных в обычных печах расходуемых электродов.

Особенностью способа электрошлакового переплава (рис. 13.3, а) является использование для расплавления электрода теплоты, выделяющейся в расплавленном шлаке, играющем роль электрического сопротивления. Рафинирующей средой является шлаковая ванна. Капли жидкого металла проходят через слой шлака специального состава, удаляющего серу и способствующего глубокому раскислению. Затвердевание металла происходит в водоохлаждаемом кристаллизаторе, позволяющем получить плотный слиток и равномерное распределение включений.

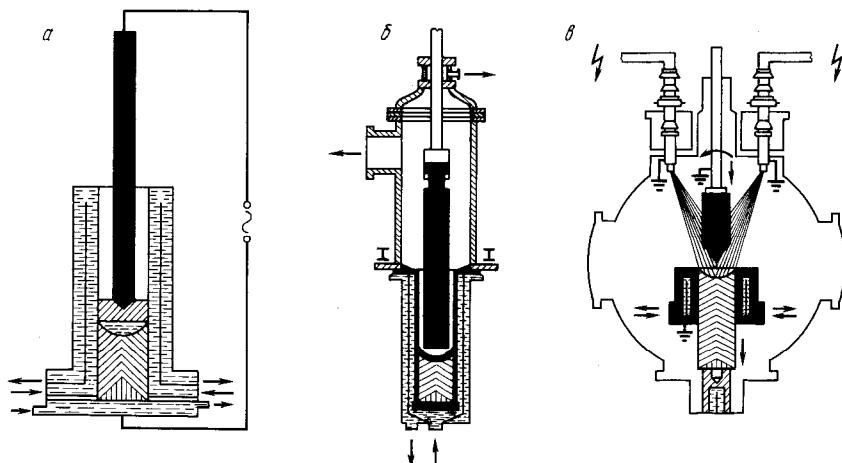


Рис. 13.3. Схема некоторых методов переплава:
а – ЭШП; б – ВДВ; в – ЭЛП

При вакуумном дуговом переплаве (рис. 13.3, б) электрод расплавляется за счет теплоты вольтовой дуги и постепенно каплями заполняет кристаллизатор, в котором поддерживается вакуум. При ВДП происходит очистка металла от газов. Благодаря постепенному заполнению жидким металлом кристаллизатора создаются лучшие условия кристаллизации и отсутствуют многие дефекты, характерные для слитков обычной выплавки. Металл имеет более плотное строение и равномерное распределение неметаллических включений по сечению слитка.

Метод электронно-лучевой плавки основан на использовании тепловой энергии, выделяющейся в расплавленном металле при бомбардировке его быстрыми электронами (рис. 13.3, в). Электроны, излучаемые катодом, разгоняются электрическим полем до высоких скоростей, и приобретенная электронами кинетическая энергия при ударе о поверхность переходит в тепловую и расплавляет металл. Высокая дисперсность капель жидкого металла позволяет осуществлять более глубокое рафинирование, чем при ВДП.

Применение переплавов, позволяющее получить металл более высокого качества по большинству показателей, мало влияет на снижение содержания фосфора и особенно примесей цветных металлов. Снижение концентрации трудноудаляемых примесей может быть достигнуто использованием чистой первородной шихты.

Управление природой неметаллических включений

Неметаллические включения оказывают определяющее влияние на характер разрушения стали. Зарождение трещин у неметаллических включений обычно происходит либо в результате разрушения включения и переходе трещины из него в металл, либо при отделении включения от металлической матрицы с последующим ростом образовавшейся полости. Это связано с низкой прочностью как самих включений, так и контактного слоя металл – включение. Первичные микротрещины образуются вокруг наиболее крупных (более 10 мкм) включений, таких как MnS , CaS , Al_2O_3 , SiO_2 . С понижением температуры влияние включений усиливается, причем особенно заметно с повышением общей загрязненности металла.

Наиболее значительным для обеспечения надежности деталей является влияние неметаллических включений на механизм разрушения стали. Степень участия включений в процессах вязкого и хрупкого разрушения существенно различна. Это объясняется тем, что энергоемкость вязкого и хрупкого разрушений определяется разными параметрами. Влияние включений на вязкое разрушение стали проявляется в механизме образования и коалесценции микропор, зарождающихся на неметаллических включениях.

Хрупкие разрушения связаны с наличием внутренних дефектов с размером больше критического. Если размер включений составляет 5–10 мкм и более, опасность хрупкого разрушения возрастает. Особенно опасны оксиды и нитриды, выделяющиеся по границам аустенитных зерен. В окрестностях неметаллических включений пластическая деформация стеснена вследствие скопления дислокаций, выделения на дислокациях примесных атомов и т. д. Из-за стеснения пластической деформации напряжения растут, что приводит к возникновению микротрещин. Микронапряжения в окрестностях включений, вызванные различием физических свойств металла и включения, достигают 250 МПа. Напряженное состояние вокруг включений усугубляется существующими в металле термическими напряжениями.

Согласно классификации Симса – Даля различают три вида неметаллических включений: глобулярные, пленочные по границам зерен и остроугольные. Наиболее опасны включения второго типа – пленочные, встречающиеся сравнительно редко. Остроугольные включения значительно опаснее глобулярных. Поэтому важной задачей современного материаловедения является управление природой включений с целью получения необходимого комплекса механических свойств и повышения конструкционной

прочности материалов. Это достигается применением модификаторов с их высоким рафинирующим эффектом и способностью осуществлять глобуляризацию неметаллических включений.

В качестве модификаторов применяют небольшие добавки сплавов на основе редкоземельных (РЗМ) и щелочноземельных (ЩЗМ) металлов. Их важным свойством является высокое химическое сродство к растворенным в стали примесям серы, кислорода, азота и водорода. Модифицирование является одним из универсальных и эффективных способов повышения качества стали, особенно применяемой для работы при низких температурах. При минимальных затратах модифицирование позволяет измельчить микро- и макроструктуру, уменьшить развитие химической, физической и структурной неоднородности, снизить содержание газов, благоприятно изменить природу и форму неметаллических включений, повысить комплекс технологических и эксплуатационных свойств.

В качестве модификаторов на основе ЩЗМ обычно применяют силикокальций или его сплавы с марганцем, алюминием и другими элементами. Учитывая высокое давление насыщенных паров кальция при температурах сталеплавильных процессов, в состав сплава вводят барий, снижающий скорость испарения кальция.

Раскисление силикокальцием благоприятствует глобуляризации включений за счет обволакивания оксидов алюминия сульфидами марганца и кальция. Добавка силикокальция уменьшает общую загрязненность стали неметаллическими включениями и способствует увеличению ударной вязкости в широком интервале температур (рис. 13.4).

Редкоземельные металлы цериевой группы, как и ЩЗМ, способствуют обособлению сульфидной или оксисульфидной фазы на ранних стадиях кристаллизации металла. При этом сульфиды (оксисульфиды) располагаются преимущественно в осях дендритов в центральных

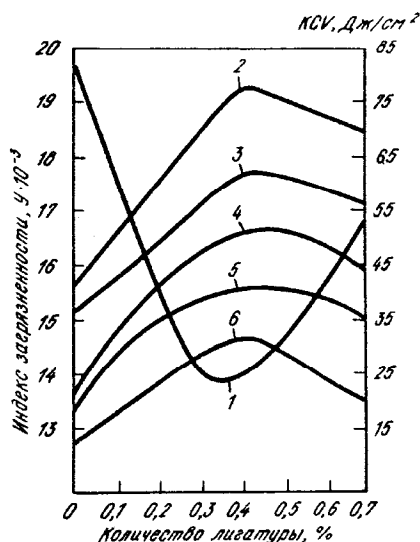


Рис. 13.4. Влияние количества (Si-Ca) лигатуры на ударную вязкость и индекс загрязненности литой стали 12ХГФЛ неметаллическими включениями:

1 — индекс загрязненности; 2 — ударная вязкость при температуре плюс 20 °C; 3 — 0 °C; 4-6 — при -20, -40, -60 °C соответственно

Таблица 13.1

Влияние модифицирования на ударную вязкость и критическую температуру хрупкости стали 08ГФЛ

Количество вводимого модификатора, %	Остаточное содержание, %		Средний размер включений, мкм	Коэффициент глобуляризации, %	КСУ ⁻⁶⁰ , Дж/см ²	T ₃₀ , °С
	Ca	Ce				
Без модифицирования	—	—	7,8	22,2	45	—3
0,2 SiCa	0,0022	—	4,9	64,0	80	—15
0,2 FeCe	—	0,10	3,9	80,9	95	—24
0,15 SiCa + 0,15 FeCe	0,0014	0,10	3,6	83,1	120	—30

областях литого зерна. Они, как правило, имеют глобулярную форму, что снижает их отрицательное влияние на свойства металла. Влияние РЗМ также проявляется в снижении общей загрязненности стали неметаллическими включениями, газами и примесями цветных металлов или в переводе этих элементов из активных форм в пассивные, что также способствует очищению границ зерен.

ЩЗМ и РЗМ, вводимые в жидкую сталь, не входят в состав твердого раствора, не обогащают границ зерен, а полностью находятся в неметаллических включениях глобулярной формы. В табл. 13.1 приведены результаты влияния разных вариантов модифицирования на характер включений и вязкость низкоуглеродистой литой стали 08ГФЛ.

Наибольший модифицирующий эффект и максимальное повышение хладостойкости достигается при совместной обработке стали ферроцерием и силикокальцием.

13.2. ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНЫМИ ВЫДЕЛЕНИЯМИ

Дисперсионное упрочнение происходит при старении многих сплавов, предварительно прошедших закалку на твердый раствор. Этому виду упрочнения подвергаются сплавы на основе алюминия, меди, никеля, кобальта, мартенситно-стареющие стали, микролегированные конструкционные стали и другие. Прочность повышается вследствие распада пересыщенного твердого раствора с образованием дисперсных упрочняющих фаз.

Достоинством дисперсионно-твердеющих сплавов является то, что они могут подвергаться формоизменению с целью изготовления деталей, пока легирующие элементы находятся в растворе, после чего их можно упрочнять за счет старения.

Максимальная величина предела текучести дисперсионно-упрочненных алюминиевых сплавов, содержащих Cu, Mg, Zn, без

применения холодной обработки давлением может составлять при комнатной температуре около 700 МПа; для медных сплавов, легированных бериллием, 1000–1100 МПа; для никелевых сплавов типа нимоник – 1400 МПа.

Упрочняющими фазами в сталях могут быть карбиды, нитриды и интерметаллиды. Интерметаллиды типа NiAl , NiTi , Ni_3Ti , Ni_3Al , $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$ являются упрочнителями в аустенитных и мартенситностареющих сталях, а также жаропрочных сплавов на никелевой и кобальтовой основе.

Для одновременного повышения прочности и хладостойкости стали широко применяют микролегирование сильными карбонитридообразующими элементами. С этой целью используют металлы IV и V групп: ванадий, ниобий, титан и цирконий. Карбонитриды обуславливают дисперсионное упрочнение, измельчение зерна аустенита и действительного зерна стали. Наиболее эффективное действие карбонитридов на свойства стали достигается при таком содержании легирующих элементов и температуры аустенитизации, при которых в раствор переходит упрочняющая фаза в количестве, достаточном для последующего дисперсионного упрочнения, а нерастворенной остается такое ее количество, которое необходимо для создания эффективных барьеров, тормозящих рост зерен при нагреве.

Опыт эксплуатации микролегированных сталей показал, что оптимальной является концентрация ванадия до 0,12 %, ниобия – до 0,06 %, титана – до 0,04 %. При большей концентрации мало-растворимые примеси диффундируют к границам зерен, являющимся областями с меньшей плотностью, обогащают их и охрупчивают.

Растворение при нагреве и выделение карбонитридов ванадия и ниобия в аустените происходит при более высокой температуре, чем образование соединений ванадия. Полное растворение карбонитридов ванадия заканчивается при 800–900 °С, а карбонитридов ниобия при температурах около 1100 °С. Этим объясняется преимущественное микролегирование ванадием литейных сталей, подвергающихся нагреву при термообработке до 900–950 °С, в то время как для ниобийсодержащих сталей необходим нагрев до 1100 °С, что достигается при обработке давлением.

На рис. 13.5 приведены данные по растворимости карбонитридов ванадия, ниобия, титана и нитрида алюминия в аустените. Заштрихованная область соответствует образованию комплексных соединений – карбонитридов. Для всех элементов (особенно титана) растворимость карбидов значительно больше, чем нитридов.

Для максимального проявления эффекта дисперсионного твердения при микролегировании ванадием карбонитриды ванадия

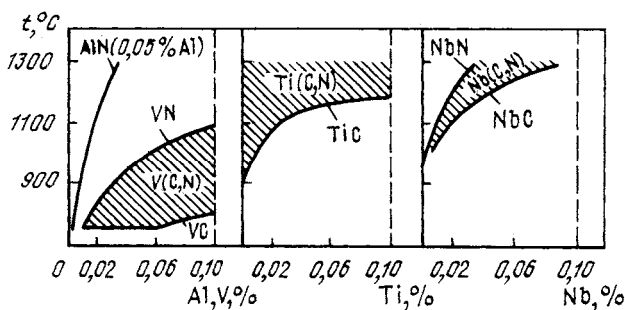


Рис. 13.5. Зависимость растворимости карбонитридов в аустените от температуры нагрева

На оси абсцисс указано количество металлического элемента карбонитрида, перешедшего в раствор

должны полностью раствориться в аустените при нагреве. Но при этом устраняются "барьеры", тормозящие рост зерна. Для сохранения барьеров при микролегировании целесообразно использование комбинаций элементов. Так, при совместном использовании ванадия и алюминия ванадий обеспечивает зернограничное упрочнение по механизму дисперсионного твердения. Алюминий, нитрид которого растворяется в аустените при более высоких температурах, способствует измельчению аустенитного зерна и препятствует его росту при нагреве. Дополнительное введение титана дает положительный эффект за счет смещения начала образования нитридов алюминия в более низкотемпературную область и за счет предотвращения выделения пленочных нитридов алюминия. Эффект контролируемой прокатки резко возрастает при совместном микролегировании ванадием и ниобием.

13.3. КОМБИНИРОВАННОЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ

Термомеханическая обработка (ТМО) относится к числу наиболее эффективных способов повышения сопротивления высокопрочных сталей хрупкому разрушению. Комбинированное воздействие пластической деформации и термообработки позволяет наиболее существенно изменить структуру металла и его тонкое строение.

Термомеханическая обработка состоит в пластическом деформировании аустенита с последующим быстрым охлаждением и низким отпуском. В зависимости от температуры, при которой производится деформация, различают высокотемпературную (ВТМО) и низкотемпературную (НТМО) термомеханическую обработку. При

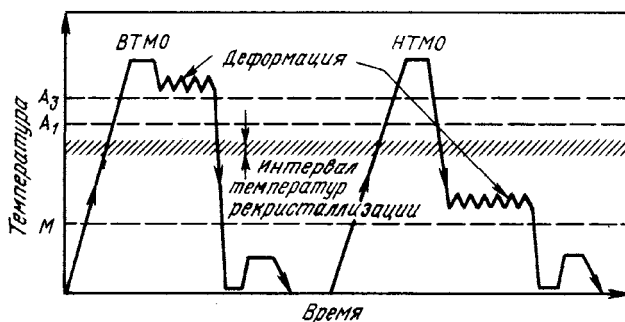


Рис. 13.6. Схема упрочнения методом ТМО

ВТМО пластическая деформация производится в области стабильного аустенита при температуре выше $A_{с3}$, а при НТМО – при температурах относительной стабильности аустенита, т. е. при $350\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 13.6). НТМО, получившая в США название "аусформинг", обычно применяется для конструкционных легированных сталей с широким временным интервалом устойчивости аустенита ниже температуры рекристаллизации.

Пластическая деформация приводит к дроблению зерен аустенита и образованию блочной структуры с высокой плотностью дислокаций. Быстрое охлаждение позволяет сохранить мелкоблочную аустенитную структуру до начала мартенситного превращения. Высокая скорость охлаждения особенно важна для ВТМО, так как это предотвращает развитие процесса собирательной рекристаллизации, сопровождающейся ростом зерен.

Чем мельче зерна исходного деформированного аустенита, тем более дисперсной будет структура образующегося мартенсита. Мартенсит наследует тонкое строение деформированного аустенита. Углерод при термомеханической обработке выделяется в виде мелкодисперсных карбидов.

По сравнению с обычной термообработкой ТМО повышает прочность стали на $20\text{--}30\%$ при одновременном увеличении пластичности и вязкости. Возрастает сопротивление усталости, уменьшается склонность к образованию трещин и порог хладноломкости.

Преимуществом ВТМО перед НТМО и контролируемой прокаткой является то, что пластическая деформация проводится при высоких температурах, не требующих больших удельных давлений и более мощного деформирующего оборудования. Высокая стабильность аустенита позволяет деформировать сталь не только методом прокатки, но и ковкой и штамповкой. Это существенно расширяет круг деталей, которые могут быть подвергну-

ты упрочнению путем термомеханической обработки. ВТМО более технологична, ее можно применять для изготовления деталей большого сечения и более сложной конфигурации.

Процессы ВТМО применяются для повышения прочностных и пластических свойств листового и сортового проката из конструкционных сталей. Пластическая деформация аустенита осуществляется на прокатных станах.

Технология ВТМО включает: нагрев металла до аустенитного состояния (на 70–100 °С выше точки A_{c3}); охлаждение (подстуживание) заготовок до температуры деформации (800–900 °С); прокатку при заданной температуре со степенью деформации 35–50 %; интенсивное охлаждение (закалка) на мартенсит в воде или других средах, низкотемпературный отпуск (200–300 °С); отделку проката.

Длительность прокатки не должна превышать минимальное время устойчивости деформированного аустенита в областях перлитного и бейнитного превращений. Этим обеспечивается отсутствие в стали после закалки немартенситных продуктов превращения.

Допустимый интервал обработки для каждой марки стали устанавливается на основе термокинетических диаграмм превращений деформированного аустенита. В зависимости от марки стали и величины произведенной деформации интервал обработки колеблется от нескольких секунд для углеродистых до десятков и сотен секунд для легированных сталей.

В результате ВТМО на конструкционных сталях достигается временное сопротивление 1800–2200 МПа, относительное удлинение 8–12 %, ударная вязкость 50–90 Дж/см², значительно (в 2 раза и более) может быть повышена циклическая прочность и другие характеристики металла.

Дополнительное измельчение зерна и повышение однородности структуры достигается при введении промежуточной нормализации. Этот процесс разработан в Японии и называется SHT (Sumitomo High Toughness) – процесс высокой вязкости. Сталь после предварительной прокатки ускоренно охлаждается, вновь нагревается до температуры нормализации и подвергается чистой прокатке при низкой температуре ее окончания. На рис. 13.7 процесс SHT схематически сопоставлен с обычной ТМО и нормализацией.

ВТМО коррозионностойких аустенитных сталей типа (08–12)X18H10T даже при охлаждении проката на воздухе позволяет повысить предел текучести до 500 МПа при относительном удлинении около 50 %. Коррозионностойкие аустенитные стали могут подвергаться упрочнению прокаткой при криогенных температурах.

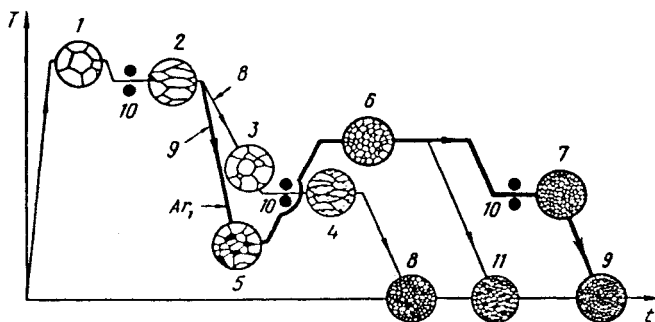


Рис. 13.7. Схема процесса SHT (Sumitomo High Toughness Process):

1 – крупнозернистый аустенит, нагретый до высокой температуры; 2 – вытянутые зерна аустенита; 3 – рекристаллизованный крупнозернистый аустенит; 4 – вытянутые аустенитные зерна с множеством ферритных участков; 5 – крупнозернистый феррит; 6 – мелкозернистый аустенит, нагретый до температур несколько выше A_{c3} ; 7 – наиболее мелкозернистый аустенит после горячей прокатки; 8 – обычная контролируемая прокатка; 9 – процесс SHT (A_{r1}); 10 – горячая прокатка; 11 – процесс нормализации

Технология их упрочнения включает: охлаждение заготовок в жидком азоте; прокатку при криогенных температурах за несколько пропусков с суммарным обжатием до 30 %; отпуск при температуре 250–200 °C; отделку проката. В результате такой обработки на аустенитных сталях достигается временное сопротивление до 2000 МПа при достаточно высокой пластичности.

Термомеханическая обработка применяется для повышения свойств инструментальных и мартенситностареющих сталей, а также некоторых титановых сплавов, в частности сплавов с эффектом памяти формы на основе никелида титана.

13.4. РЕГУЛИРОВАНИЕ РАЗМЕРОВ ЗЕРНА ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЕМ

Размер конечного зерна стали зависит от различных факторов: химического состава стали, исходной микроструктуры, скорости нагрева в интервале превращения, максимальной температуры нагрева, времени выдержки выше точки A_{c3} и числа циклов быстрый нагрев – охлаждение.

Многочисленные циклы фазового перехода при нагреве и охлаждении позволяют измельчить первичное аустенитное зерно до 14-го балла по шкале ASTM (средний диаметр зерен 3–5 мкм).

Этот способ может быть также использован в других сплавах, имеющих превращение, близкое по своим характеристикам к превращению в стали.

После термоциклирования стали по сравнению со сталями, прошедшими обычную термическую обработку, имеют значительно

более высокие прочностные свойства при одновременном снижении порога хладноломкости в области более низких температур. Термоциклирование дает такое упрочнение, при котором повышение прочностных свойств достигается без снижения пластичности и ударной вязкости.

Термоциклическая обработка (ТЦО) благодаря получению сверхмелкого зерна способствует повышению штампуемости сталей и даже переводу материала в состояние сверхпластичности.

ТЦО улучшает вязкость зоны термического влияния при электрошлаковой сварке крупногабаритных плит из стали 10ГН2МФА атомных энергетических установок. Практическое совмещение ТЦО с электрошлаковой сваркой достаточно просто. Оно осуществляется синхронно с прохождением водоохлаждаемого формирующего ползуна перемещением индуктора, питаемого от стабилизированного источника питания повышенной частоты. После электрошлаковой сварки ударная вязкость КСУ металла в зоне термического влияния при 20 °С составила 26 Дж/см², а после 5 циклов ТЦО она возросла до 158 Дж/см².

Трехкратное повторение циклов фазовых ($\alpha \leftrightarrow \gamma$)-превращений толстолистовой корпусной углеродистой стали 22К (0,19–0,28 % С; 0,75–1,00 % Мn) позволило получить мелкозернистую структуру с глобулярным цементитом, что обеспечило по сравнению с обычной термообработкой снижение на 25 °С критической температуры вязко-хрупкого перехода, повышение вязкости разрушения на 30–40 % при температурах до –100 °С. Для металла, подвергнутого ТЦО, предел выносливости на базе 5000 циклов составил 490 МПа по сравнению с 430 МПа для улучшенного состояния.

Использование ТЦО сплавов алюминия, титана и никеля также позволило повысить характеристики вязкости разрушения длительной и усталостной прочности. Кроме того, ТЦО сплавов на основе Al–Mg–Si может с успехом заменить длительную операцию искусственного старения, одновременно повышая общую пластичность в 1,5–1,7 раза.

13.5. ПЕРСПЕКТИВЫ КОСМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Космос является естественной гигантской лабораторией экстремальных условий, которые невозможно создать на Земле. В наземных лабораториях невозпроизводима длительная невесомость, а для получения ничтожного магнитного поля, глубокого вакуума, температур, близких к абсолютному нулю, требуются большие затраты материальных средств и энергии. Кроме того, в отличие от земных, в космических условиях действие перечисленных факторов проявляется одновременно.

Первые технологические эксперименты в 60–70-х годах XX века на борту космических лабораторий "Союз-6" (Россия) и "Скай-леб" (США) позволили освоить пайку, электронно-лучевую сварку и резку алюминиевых и титановых сплавов, а также аустенитных хромоникелевых сталей типа 12Х18Н10Т.

На американских и российских орбитальных станциях, а также при осуществлении программы "Союз – Аполлон" проведены исследования влияния невесомости на процессы затвердевания сплавов и полупроводниковых материалов.

Схема универсальной печи американского производства для технологических экспериментов приведена на рис. 13.8. Образцы многокомпонентных материалов были помещены в вакуумированные кварцевые ампулы, расположенные в трех зонах, в двух из которых поддерживались постоянные температуры: в горячей зоне 1100 °С, в холодной 700 °С. Между этими изотермическими зонами располагалась градиентная зона, где температура по длине печи постепенно изменялась от 1100 до 700 °С. При максимальной температуре и программном охлаждении маневры на орбите не проводились и двигатели были выключены.

Ампулы в горячей зоне были заполнены алюминием (плотностью 2,7 г/см³) и гранулированным вольфрамом (плотность 19,3 г/см³).

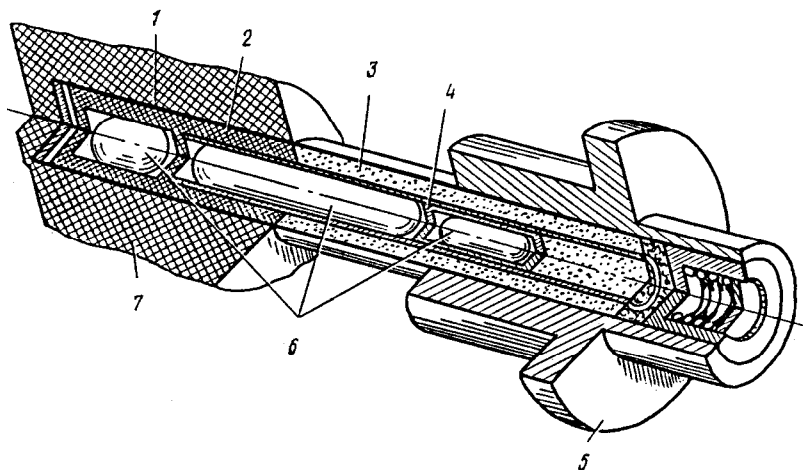


Рис. 13.8. Схема пелла для технологических экспериментов в космосе во время осуществления программы «Союз – Аполлон»:

1 – оболочка из нержавеющей стали; 2 – графитовый тепловой вкладыш; 3 – изоляция; 4 – медный тепловой вкладыш; 5 – блок отвода тепла; 6 – ампулы; 7 – графитовый нагревательный блок

В результате расплавления и последующего затвердевания алюминия в условиях невесомости был получен композиционный материал с равномерным распределением компонентов и одинаковыми свойствами во всех направлениях.

В градиентной зоне был расплавлен твердый стержень из полупроводникового материала германия, легированного 2 % кремния. Плавление проводилось с горячей стороны и постепенно продвигалось к холодной зоне. После затвердевания в обратном направлении в полупроводниковом кристалле была получена совершенно однородная структура с равномерным распределением примесей. Такая структура позволила получить полупроводники с более высокими электрическими характеристиками по сравнению с полученными в земных условиях. Космическое производство высококачественных полупроводниковых материалов может быть экономически выгодно, учитывая, что годовая потребность в них сравнительно невелика.

В третьей ампуле с порошком алюминия после расплавления и затвердевания отдельные гранулы, благодаря силам поверхностного натяжения, образовали не компактный, как это было бы в земных условиях, а пористый материал с равномерным распределением пор.

Невесомость позволяет осуществлять в космосе смешивание металлов, расслаивающихся в земных условиях. Уникальными магнитными свойствами обладают сплавы железа и свинца; сплавы меди или алюминия с диспергированными включениями графита, олова и свинца являются прекрасными антифрикционными материалами, не требующими смазки. Высокую износостойкость имеют материалы для электрических контактов, представляющие собой композиты на основе твердых частиц (например, вольфрама или оксидов) в пластичной матрице с хорошей электропроводностью.

Благодаря невесомости и силам поверхностного натяжения в условиях космоса принципиально возможно получать для шарикоподшипников шары идеальной сферической формы. Такие шары в подшипниках работают без заеданий и биения, являющихся основной причиной их износа. Кроме того, при впрыскивании порции инертного газа внутрь жидкой капли, свободно парящей в невесомости, можно получать полые шары, которые долговечнее сплошных в несколько раз. Для дополнительного повышения износостойчивости и стойкости против коррозии можно изготавливать многослойные шары. После затвердевания первого слоя на него как на подложку подается новый расплав

из другого металла, который благодаря смачиваемости обволакивает сферу.

В космических условиях возможно получение заготовок методом адгезионного литья. Расплавленный металл или неметалл подается внутрь или снаружи специальной формирующей оболочки. Вследствие смачиваемости и невесомости расплав равномерно заполняет форму, растекаясь по всем изгибам ее поверхности (рис. 13.9). Адгезионным литьем могут быть получены многослойные конструкции любой сложной конфигурации из материалов с разной плотностью и температурой плавления.

Для крупных кремниевых и германиевых полупроводниковых элементов помимо высокой чистоты необходимо получение кристаллов совершенной структуры с идеальной ориентацией кристаллографических осей. В условиях гравитации неизбежно появление деформаций и дефектов кристаллического строения. Однородные монокристаллы могут быть получены в космосе методом бестигельной зонной плавки (рис. 13.10). Выращивание монокристалла из поликристаллического стержня происходит в вакууме внутри печи. Нагрев осуществляется с помощью лазера. Равномерность нагрева и перемешивания расплава обеспечивается благодаря патронам, вращающимся в разных направлениях. Бестигельная плавка, в отличие от плавки в тиглях, позволяет выращивать чистые от примесей монокристаллы из материалов с различной, в том числе весьма высокой, температурой плавления.

В кристаллах германия, полученных направленной кристаллизацией на борту "Космоса-1645", плотность дислокаций на 2–3 порядка ниже плотности дислокаций в аналогичных кристаллах, полученных традиционными методами.

Функциональные возможности стекол нового поколения определяются их чистотой, структурой и химической однородностью. В земных условиях стекла неизбежно засоряются материалами тиглей, при плавке имеют место конвективные потоки и в стеклах появляются градиенты плотности. Это приводит к

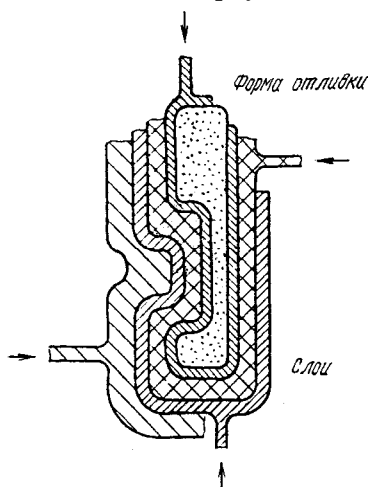
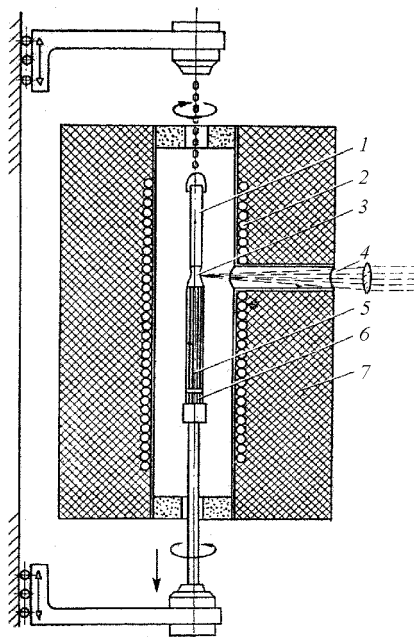


Рис. 13.9. Многослойная деталь: ее можно изготовить в космосе адгезионным литьем

Рис. 13.10. Схема выращивания кристаллов в космосе методом зонной плавки с помощью нагрева лазерным лучом:

1 – исходный материал; 2 – вспомогательный нагреватель; 3 – расплав; 4 – лазерный луч; 5 – монокристалл; 6 – затравка; 7 – теплоизоляция

ухудшению качества как традиционных оптических, так и лазерных стекол и стекол для волоконной и интегральной оптики. Невесомость позволяет реализовать процесс получения прецизионно-чистых стекол, основанный на методе бестигельной плавки с удержанием расплава силами радиационного давления звукового поля.



Глава 14

КОНСТРУКЦИОННЫЕ СТАЛИ

14.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Конструкционные стали (structural steel) должны обладать высокой конструктивной прочностью, обеспечивать длительную и надежную работу конструкции в условиях эксплуатации. Поэтому особенность требований, предъявляемых к конструкционным материалам, состоит в необходимости обеспечения комплекса высоких механических свойств, а не одной какой-либо характеристики.

Материалы, идущие на изготовление конструктивных элементов, деталей машин и механизмов, должны наряду с высокой прочностью и пластичностью хорошо сопротивляться ударным нагрузкам, обладая запасом вязкости. При знакопеременных нагрузках конструкционные материалы должны обладать высоким сопротивлением усталости, а при трении – сопротивлением износу. Во многих случаях необходимо сопротивление коррозии. Учитывая, что в деталях всегда имеются дефекты, являющиеся концентраторами напряжений, конструкционные материалы должны

обладать высоким сопротивлением хрупкому разрушению и распространению трещин.

Помимо высокой надежности и конструктивной прочности конструкционные материалы должны иметь высокие технологические свойства – хорошие литейные свойства, обрабатываемость давлением, резанием, хорошую свариваемость. Конструкционные материалы должны быть дешевы и не должны содержать дефицитных легирующих элементов.

Из всех материалов, применяемых в настоящее время и прогнозируемых в будущем, только сталь позволяет получать сочетание высоких значений различных механических характеристик и хорошую технологичность при сравнительно невысокой стоимости. Поэтому сталь является основным и наиболее распространенным конструкционным материалом. Легирование позволяет повысить уровень механических свойств.

Основными преимуществами легированных конструкционных сталей перед углеродистыми являются более высокая прочность за счет упрочнения феррита и большей прокаливаемости, меньший рост аустенитного зерна при нагреве и повышенная ударная вязкость, более высокая прокаливаемость и возможность применения более мягких охладителей после закалки, устойчивость против отпуска за счет торможения диффузионных процессов. Отпуск при более высокой температуре дополнительно снижает закалочные напряжения. Легированные стали обладают более высоким уровнем механических свойств после термической обработки. Поэтому детали из легированных сталей, как правило, должны подвергаться термической обработке.

Различают следующие виды конструкционных сталей: 1) углеродистые, в том числе автоматные стали; 2) строительные; 3) цементируемые; 4) улучшаемые; 5) высокопрочные; 6) рессорно-пружинные; 7) подшипниковые; 8) износостойкие.

Автоматные стали (free cutting steel), изготовленные по ГОСТ 1414–75, применяют для массового изготовления крепежа на станках-автоматах. Основное требование к ним – хорошая обрабатываемость резанием, достигаемая за счет увеличения содержания серы и фосфора до 0,1–0,2 %, а также добавления селена и свинца. Маркируются автоматные стали буквой А и двумя цифрами, показывающими среднее содержание углерода в сотых долях процента: А12, А20, А30.

При введении свинца в количестве $Pb = 0,15–0,30 \%$ стали маркируются буквами АС и цифрами среднего содержания углерода в сотых долях процента: АС11, АС14. При дополнительном легировании другими элементами их обозначают так же, как в обычных конструкционных сталях: АС35Г2, АС38ГХМ и т. д.

14.2. НИЗКОЛЕГИРОВАННЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ СТАЛИ (ГОСТ 538–88, ГОСТ 27772–88)

Строительные стали (building steel) содержат относительно малые количества углерода: 0,1–0,25 %. По сравнению с углеродистыми сталями более высокая прочность строительных низколегированных сталей достигается упрочнением феррита за счет легирования сравнительно малыми количествами кремния и марганца, а также хрома, никеля, меди и некоторых других элементов.

Эти стали используются в горячекатаном или нормализованном состоянии для армирования железобетона, для изготовления сварных конструкций в строительстве, мостостроении, вагоностроении, сельскохозяйственном машиностроении, корпусов судов в судостроении, для изготовления магистральных нефте- и газопроводов.

Детали строительных конструкций обычно соединяют сваркой. Поэтому основным требованием к строительным сталям является хорошая свариваемость (weldability). Это означает, что сталь при сварке не должна давать горячих и холодных трещин и свойства сварного соединения (металла шва и зоны термического влияния) не должны существенно отличаться от свойств основного металла.

Склонность стали к образованию горячих и холодных трещин зависит от содержания углерода. Горячие трещины образуются в сварном шве в период кристаллизации. Образованию горячих трещин способствует расширение интервала кристаллизации металла шва. Интервал кристаллизации растет с увеличением содержания углерода. Металл шва и околошовной зоны нагревается выше критических точек. При охлаждении протекает процесс распада аустенита, сопровождающийся объемными изменениями. Чем выше содержание углерода, тем значительнее объемные изменения, тем больше опасность образования холодных трещин.

Поэтому стали, используемые для изготовления строительных конструкций, не должны содержать более 0,25 % С.

Строительные углеродистые стали обыкновенного качества марок Ст 2, Ст 3 имеют предел текучести $\sigma_{0,2} = 240$ МПа. При содержании 1,5 % Мн и 0,7 % Si предел текучести увеличивается до 360 МПа, т. е. в 1,5 раза.

К низколегированным строительным сталям для строительных конструкций относятся стали марок 14Г2, 17ГС, 14ХГС, 15ХСНД. Сталь 15ХСНД, содержащая никель и медь, работает в конструкциях при температурах до -60°C без перехода в хрупкое состояние. Кроме того, введение этих элементов увеличивает кор-

розионную стойкость стали в атмосферных условиях. Введение в стали небольших добавок ванадия и ниобия (до 0,1 %) совместно с азотом (0,015–0,025 %) обеспечивает дополнительное упрочнение за счет образования карбонитридов этих элементов и измельчения зерна. К сталям такого типа относятся низколегированные стали марок 14Г2АФ, 17Г2АФБ и другие с $\sigma_{0,2} = 450$ МПа после нормализации. Такие стали используют в строительстве и машиностроении в виде листов и сортового фасонного проката для изготовления сварных конструкций без дополнительной термической обработки.

Применение в строительных конструкциях более прочных низколегированных сталей вместо углеродистых дает возможность снизить расход металла на 15–12 %. Несмотря на несколько более высокую стоимость их использование экономически целесообразно.

Дополнительное повышение механических свойств и снижение порога хладноломкости достигается с помощью контролируемой прокатки. Контролируемая прокатка состоит в проведении деформации, особенно в конце процесса, при более низкой температуре (800–850 °С) с увеличением степени деформации в последних проходах. Эффект контролируемой прокатки состоит в значительном измельчении зерна, а также дисперсном упрочнении частицами карбонитридов.

Для армирования обычного и предварительно напряженного железобетона используют гладкий или периодический прокат из более прочных сталей с повышенным (до 0,3 %) содержанием углерода: 25Г2С, 30ХГСА.

В мостостроении для изготовления сварных конструкций применяются стали с высокой прочностью ($\sigma_{0,2} \geq 600$ МПа): 10ХСНД, 15ХСНД, 10Г2С1Д, 16Г2АФ и др.

В вагоностроении и сельскохозяйственном машиностроении применяются высокопрочные стали ($\sigma_{0,2} \geq 750$ МПа): 12Г2СМФ, 14ГСМФР и др.

В судостроении для корпусов судов широко применяются низкоуглеродистые улучшаемые стали типа АБ с пределом текучести 390–785 МПа. Эти стали, легированные никелем, хромом, медью, ванадием, обеспечивают высокую прочность за счет дисперсного упрочнения сталей с феррито-перлитной структурой.

Для обеспечения надежной работы магистральных трубопроводов (нефтепроводов и газопроводов), особенно в условиях Севера, рекомендуется применять низколегированные стали с $\sigma_s \geq 500$ МПа, $\sigma_t \geq 300$ МПа, $\delta \geq 16$ % и ударной вязкостью при -70 °С не менее 400 кДж/м².

В английском языке сталь для магистральных газопроводов называется pipe-line steel.

Для изготовления нефтепроводных труб большого диаметра применяются углеродистые ($C \leq 0,22 \%$, $Mn \leq 0,65 \%$, $Si \leq 0,37 \%$) и низколегированные стали с содержанием $C \leq 0,20 \%$ и Mn до $1,65 \%$ и добавками Cr , V , Nb и др.

Для изготовления магистральных газопроводных труб большого диаметра применяют стали 14ХГС ($\sigma_b = 580$ МПа, $\sigma_t = 350$ МПа), 17Г1С ($\sigma_b = 520$ МПа, $\sigma_t = 370$ МПа), 16Г2САФ ($\sigma_b = 600$ МПа, $\sigma_t = 420$ МПа), 16Г2АЮ ($\sigma_b = 550$ МПа, $\sigma_t = 370$ МПа) и 08Г2МФБ ($\sigma_b = 600$ МПа, $\sigma_t = 450$ МПа) в горячекатаном состоянии и стали 09Г2С ($\sigma_b = 500$ МПа, $\sigma_t = 350$ МПа) и 17ГСФ ($\sigma_b = 600$ МПа, $\sigma_t = 420$ МПа) в термоупрочненном состоянии.

Кроме того, в последнее время для магистральных трубопроводов в качестве перспективного материала рекомендуются двухфазные стали с феррито-бейнитной или феррито-мартенситной структурой после контролируемой прокатки. Эти стали содержат $0,03\text{--}0,10 \%$ C ; $1,6 \%$ Mn ; $0,6 \%$ Cr ; $0,6 \%$ Si ; $0,02 \%$ Ti ; $0,003\text{--}0,18 \%$ Nb и имеют $\sigma_b = 700$ МПа при $T_{50} = (-80) - (-90)^\circ C$. Включения феррита способствуют повышению вязкости и пластичности стали при низких температурах.

Для защиты трубопроводов от коррозии в зависимости от условий их эксплуатации применяют различные защитные покрытия – битумное, полиэтиленовое, эпоксидное и др.

14.3. ЦЕМЕНТИРУЕМЫЕ СТАЛИ

Для изготовления деталей, работающих под действием динамических нагрузок в условиях поверхностного износа, применяют низкоуглеродистые стали, содержащие обычно не более $0,2 \%$ C , подвергаемые цементации, закалке и низкому отпуску.

Твердость поверхности готовой детали должна составлять около $20\text{--}40$ HRC. В отличие от слабопрокаливающихся углеродистых сталей при цементации и термообработке легированных сталей происходит дополнительное упрочнение сердцевины. Это упрочнение тем больше, чем более легирована сталь.

В зависимости от степени упрочняемости сердцевины различают три группы цементуемых сталей (carburizing steel): с неупрочняемой, слабо- и сильно упрочняемой сердцевиной (табл. 14.1).

К первой группе относятся углеродистые стали марок 10, 15, 20. Их применяют для малоответственных деталей с неупрочняемой сердцевиной и деталей небольших размеров. Под цементованным слоем при закалке аустенит превращается в феррито-перлитную смесь.

Вторую группу составляют низколегированные хромистые стали марок 15Х, 20Х, имеющие слабоупрочняемую сердцевину. Дополнительное легирование малыми добавками ванадия (сталь

15ХФ) позволяет получить более мелкое зерно, что улучшает пластичность и вязкость стали.

Стали третьей группы используют для изготовления деталей, испытывающих значительные ударные нагрузки, имеющих большое сечение или сложную конфигурацию, или для деталей, подвергающихся действию больших знакопеременных напряжений. В состав этих сталей вводят никель: 20ХН, 12ХН3А, 12Х2Н4А. Вследствие его дефицитности никель иногда заменяют марганцем, вводя кроме того небольшое количество титана или ванадия для измельчения зерна (18ХГТ).

Легирование хромоникелевых сталей вольфрамом или молибденом (например, сталь марки 18Х2Н4ВА или 18Х2Н4МА) дополнительно стабилизирует переохлажденный аустенит, а следовательно, еще больше увеличивает прокаливаемость стали. В результате закалки в масле сердцевина деталей приобретает структуру мартенсита. Такие стали применяют для крупных тяжело нагруженных деталей типа зубчатых колес, осей и др. Эти детали устойчивы к динамическим нагрузкам.

14.4. УЛУЧШАЕМЫЕ СТАЛИ

Улучшаемыми конструкционными сталями (heat treatable steel) называют среднеуглеродистые стали (0,3–0,5 % С), содержащие не более 5 % легирующих элементов, используемые после операции так называемого улучшения, состоящей из закалки и высокого отпуска. Закалку таких сталей обычно проводят в масле. Температура отпуска составляет 550–650 °С.

После термообработки улучшаемые стали имеют структуру сорбита, хорошо воспринимающего ударные нагрузки.

Улучшаемые стали имеют высокую прочность, вязкость, малую чувствительность к концентраторам напряжений и хорошую прокаливаемость.

В случае сквозной прокаливаемости после одинаковой термообработки свойства различных марок улучшаемых сталей близки между собой. Поэтому выбор той или иной марки улучшаемой стали в каждом конкретном случае обусловлен прокаливаемостью стали, сечением детали и сложностью ее конфигурации, наличием концентраторов напряжений.

Улучшаемые стали могут быть условно разбиты на пять групп. С увеличением номера группы растет степень легирования и размер сечения, в котором достигается сквозная прокаливаемость (табл. 14.2). В этой таблице порог хладноломкости указывает температура, при которой в изломе ударных надрезанных образцов имеется не менее 50 % волокнистой составляющей.

Обычное содержание кремния в улучшаемых сталях составляет 0,17–0,37 %, марганца 0,5–0,8 %, фосфора и серы менее 0,035 %.

Таблица 14.1

Характеристика цементируемых сталей после закалки и низкого отпуска (ГОСТ 1050–88, ГОСТ 4543–71)

Марка стали	Содержание элемента, %					Прочие легирующие элементы	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	δ , %	ψ , %	КСУ, МДж/м ²
	C	Mn	Ni	Cr							
10*	0,07–0,14	0,35–0,65	–	≤0,15	–	–	205	330	31	55	–
20*	0,07–0,14	0,35–0,65	–	≤0,25	–	–	245	410	25	55	–
15Х	0,12–0,18	0,4–0,7	–	0,7–1,0	–	–	490	690	12	45	0,7
20Х	0,17–0,23	0,5–0,8	–	0,7–1,0	–	–	635	780	11	40	0,6
15ХФ	0,12–0,18	0,4–0,7	–	0,8–1,1	0,06–0,12 V	–	540	740	13	50	0,8
20ХН	0,17–0,23	0,4–0,7	1,0–1,4	0,45–0,75	–	–	590	780	14	50	0,8
18ХГТ	0,17–0,23	0,8–1,1	–	1,0–1,3	0,03–0,09 Ti	–	885	980	9	50	0,8
12ХН3А	0,09–0,16	0,3–0,6	2,75–3,15	0,6–0,9	–	–	685	930	11	55	0,9
12Х2Н4А	0,09–0,151	0,3–0,6	3,25–3,65	1,25–1,65	–	–	930	1130	10	50	0,9

* Свойства приведены для нормализованного состояния.

Таблица 14.2

Характеристика улучшаемых конструкционных сталей после термообработки (ГОСТ 4543–71)

Группа	Марка стали	Содержание элемента, %						Прочие легирующие элементы	Порог хладноломкости T_{50} , °C	Критический диаметр D_{K5} , мм
		C	Mn	Si	Cr	Ni				
I	40	0,37–0,44	–	–	–	–	–	–	–20	10
II	40Х	0,36–0,44	–	–	0,8–1,1	–	–	–	–40	15
III	30ХМ	0,26–0,34	–	–	0,8–1,1	–	–	0,15–0,25 Mo	–50	25
	40ХГ	0,36–0,45	0,9–1,2	–	0,9–1,2	–	–	–	–20	25
IV	30ХГС	0,28–0,35	0,8–1,1	0,9–1,2	0,8–1,1	–	–	–	–20	25
	40ХН	0,36–0,44	–	–	0,45–1,75	1,0–1,4	–	–	–60	35–40
	40ХНМ	0,37–0,44	–	–	0,6–0,9	1,2–1,6	–	0,15–0,25 Mo	–70	50
V	38ХН3МФ	0,30–0,42	–	–	1,2–1,5	3,0–3,4	–	0,35–0,45 Mo, 0,1–0,2 V	100	100

К группе I относятся углеродистые стали марок 35, 40, 45, имеющие критический диаметр D_{95} до 10 мм, при котором достигается сквозная прокаливаемость, и содержащие в структуре не менее 95 % мартенсита.

Группа II представлена хромистыми сталями марок 30X, 40X. Критический диаметр $D_{95} = 15...20$ мм. Недостатком сталей этой группы является склонность к отпускной хрупкости второго рода. Для них необходимо быстрое охлаждение после отпуска (в масло, воду).

В группу III входят хромистые стали, дополнительно легированные еще одним или двумя элементами 30XM, 40XГ, 30XГТ ($D_{95} = 20...25$ мм).

Для увеличения прокаливаемости в хромистые стали дополнительно вводят марганец (40XГ) и бор (40XP); молибден (30XM) вводят для снижения отпускной хрупкости второго рода.

Высокими свойствами обладают принадлежащие к этой группе стали, называемые хромансилями: 20XГС, 30XГС. Эти стали хорошо свариваются при высокой прочности $\sigma_b = 1200$ МПа и КСЧ = $= 0,4$ МДж/м². Их недостатком является склонность к отпускной хрупкости второго рода.

К группе IV относятся хромоникелевые стали, содержащие до 1,5 % Ni: 40ХН, 40ХНМ. Их критический диаметр $D_{95} = 40$ мм. Эти стали при пониженной температуре эксплуатации обладают большим запасом вязкости, чем стали предыдущих групп.

Группу V составляют комплекснолегированные стали, содержащие 3–4 % Ni: 38ХНЗМ, 38ХНЗМФА. Эти стали, хотя и сравнительно дороги, относятся к лучшим маркам улучшаемых сталей. Критический диаметр D_{95} составляет 100 мм и более при низкой склонности к хрупкому разрушению. Из сталей этой группы изготавливаются сложные по конфигурации детали, подвергаемые ударным нагрузкам. Их недостаток состоит в склонности к флокенообразованию и трудности обработки резанием.

14.5. ВЫСОКОПРОЧНЫЕ СТАЛИ

Высокопрочными (high-strength steel) называют стали с временным сопротивлением более 1500 МПа. Высокопрочное состояние может быть достигнуто при использовании средне- и высокоуглеродистых комплекснолегированных сталей после закалки и низкого отпуска. Однако при этом снижаются пластичность и вязкость стали, что может привести к хрупким разрушениям деталей и конструкций. Применение низкоотпущенных высокопрочных сталей возможно лишь в тех случаях, когда по условиям работы отсутствуют динамические нагрузки.

Современными направлениями достижения высокопрочного состояния без снижения работоспособности конструкций являются такие методы упрочняющей обработки стали, как термомеханическая обработка, как использование таких новых высокопрочных материалов, как мартенситно-стареющие стали (МСС) и ПНП-стали (ПНП – пластичность, наведенная превращением).

Высокопрочные мартенситно-стареющие стали характеризуются высокими значениями прочности ($\sigma_b \geq 2000$ МПа) в сочетании с высокой вязкостью и пластичностью ($\psi \geq 50\%$, $KCU \geq 5$ МДж/м²). Опасность хрупких разрушений уменьшается благодаря минимальному содержанию углерода (не более 0,03 %).

Упрочнение сталей достигается совмещением двух механизмов упрочнения: мартенситного ($\gamma \rightarrow \alpha$)-превращения, сопровождающегося фазовым наклепом, и старения мартенсита. Основным легирующим элементом является никель, содержание которого составляет 17–26 %. Для более эффективного протекания процесса старения мартенсита стали дополнительно легируют титаном, алюминием, молибденом, ниобием, а также кобальтом.

Широкое распространение имеет сталь 03Н18К9М5Т, содержащая: не более 0,03 % С, 17–19 % Ni, 7–9 % Со, 4–6 % Мо, 0,5 % Ti.

Сталь 03Н18К9М5Т подвергают закалке на воздухе при 800–850 °С. После закалки сталь имеет структуру безуглеродистого мартенсита со следующими свойствами: $\sigma_b = 1200$ МПа; $\sigma_{0,2} = 1000$ МПа; $\delta = 20\%$; $\psi = 75\%$; $KCU = 2,0$ МДж/м². В закаленном состоянии сталь хорошо обрабатывается давлением, резанием и хорошо сваривается.

Мартенситно-стареющая сталь получает основное упрочнение при старении, т. е. отпуске при 450–500 °С. Упрочнение при старении связано с выделением из мартенсита дисперсных частиц интерметаллидов типа Ni₃, NiTi, Fe₂Mo, Ni₃(Ti, Al). Если интерметаллидные фазы находятся на стадии предвыделения, когда они еще когерентно связаны с твердым раствором и имеют очень малые размеры, то в этом случае достигается наибольшее упрочнение. Легирование кобальтом увеличивает эффект старения. Механические свойства после старения: $\sigma_b = 2000$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1800$ МПа, $\delta = 12\%$, $\psi = 50\%$, $KCU = 0,50$ МДж/м². При высокой прочности сталь сохраняет высокое сопротивление хрупкому разрушению. Вязкость разрушения K_{Ic} мартенситно-стареющих сталей составляет 50–70 МПа·м^{1/2}. При том же значении предела текучести вязкость разрушения обычных легированных сталей не превышает 30 МПа·м^{1/2}. При температуре –196 °С сталь имеет свойства: $\sigma_b = 2400$ МПа, $\delta = 10\%$, $KCU = 0,30$ МДж/м². Сталь 03Н18К9М5Т теплоустойчива до 450 °С.

Мартенситно-стареющие стали применяют в самолетостроении, ракетостроении, т. е. в тех отраслях, в которых важна удельная прочность, а также в криогенной технике, где они нашли применение благодаря высокой пластичности и вязкости при низких температурах.

Высокопрочные ПНП-стали относятся к классу аустенитных сталей. Одна из применяемых марок содержит: 0,3 % С, 8–10 % Cr; 8–10 % Ni; 4 % Mo; 1–2,5 % Mn; до 2 % Si. После закалки от 1000–1100 °С и получения при комнатной температуре аустенитной структуры (точки M_d и M_n лежат ниже 0 °С) сталь подвергают деформации при 450–600 °С. При деформации происходит наклеп аустенита, выделение из него углерода и легирующих элементов с образованием дисперсных карбидов (дисперсионное упрочнение). Вследствие обеднения аустенита этими элементами точка M_d смещается в область положительных температур, а точка M_n остается ниже комнатной температуры. В результате такой обработки ПНП-стали приобретают высокую прочность ($\sigma_b \geq 1800$ МПа, $\sigma_{0,2} \geq 1400$ МПа) при высокой пластичности ($\delta \geq 30$ %).

Высокая пластичность обусловлена различием температурных уровней начала мартенситного превращения M_n и начала образования мартенсита деформации M_d . Так как ПНП-стали имеют точку M_n ниже, а точку M_d выше комнатной температуры, то при испытаниях на растяжение происходит локализация деформации, аустенит только на этом участке превращается в мартенсит и упрочняется, вследствие чего деформация сосредоточивается в соседних объемах. Превращение аустенита в мартенсит не дает локализоваться деформации, шейка в образце при испытании на растяжение не образуется, благодаря чему реализуется высокая пластичность стали.

14.6. РЕССОРНО-ПРУЖИННЫЕ СТАЛИ

Основными требованиями, предъявляемыми к рессорно-пружинным сталям (spring steel), являются высокое сопротивление малым пластическим деформациям (высокий предел упругости), высокий предел выносливости и повышенная релаксационная стойкость с сохранением упругих свойств в течение длительного времени. В пружинах и рессорах пластическая деформация не допускается, поэтому высокие значения пластичности и вязкости менее существенны.

Высокие упругие свойства обеспечиваются при содержании 0,5–0,7 % С и получении трооститной структуры за счет закалки и среднего отпуска при температуре 350–450 °С. Углеродистые пружинные стали после термической обработки на троостит имеют $\sigma_{0,2} \geq 800$ МПа, легированные $\sigma_{0,2} \geq 1000$ МПа.

Таблица 14.3

Химический состав пружинных сталей, % (ГОСТ 14959–79)

Марка стали	C	Mn	Si
65	0,62–0,70	0,5–0,8	0,17–0,37
70	0,67–0,75	0,5–0,8	0,17–0,37
65Г	0,62–0,70	0,9–1,2	0,17–0,37
60С2	0,57–0,65	0,6–0,9	1,5–2,0
70С3А	0,66–0,74	0,6–0,9	2,4–2,8
60СГ	0,57–0,65	0,8–1,0	1,3–1,8
40ХФА	0,37–0,44	0,5–0,8	0,17–0,37

Стали для пружин и рессор обычно легируют кремнием и марганцем, иногда в сочетании с другими элементами (табл. 14.3). Введение кремния задерживает распад мартенсита при отпуске. Кремний и марганец упрочняют феррит и увеличивают прокаливаемость стали.

Рессорно-пружинные стали должны обладать хорошей закаливаемостью и прокаливаемостью. Присутствие после закалки в структуре продуктов перлитного превращения или остаточного аустенита ухудшает упругие свойства стали. Для повышения сопротивления пластическим деформациям важную роль играет получение мелкозернистой структуры.

Средние свойства углеродистых рессорно-пружинных сталей после термообработки: $\sigma_{0,2} = 800\text{--}1000$ МПа, $\sigma_b = 1000\text{--}1200$ МПа, $\delta = 5\text{--}8\%$, $\psi = 25\text{--}30\%$, предел выносливости при изгибающей нагрузке 500–650 МПа, при кручении 300 МПа. Величина предела выносливости уменьшается при наличии поверхностных дефектов и обезуглероживании. После дробеструйной обработки в поверхностных слоях создаются остаточные сжимающие напряжения, что увеличивает выносливость. Предел усталости в результате поверхностного наклепа повышается в 1,5–2 раза.

При легировании рессорно-пружинных сталей кремнием и другими элементами прочность возрастает до $\sigma_b = 1300\text{--}1800$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1100\text{--}1600$ МПа при $\delta = 5\text{--}8\%$, $\psi = 20\text{--}35\%$.

Пружины из углеродистых, марганцевых, кремнистых сталей работают при температурах не более 200 °С. При нагреве до 300 °С используют пружины из стали 50ХФА, а при более высоких температурах – из более теплостойких сталей: до 500 °С – из стали 3Х2В8Ф, до 600 °С – из стали Р18.

Для работы в агрессивных средах пружины изготавливают из хромистых коррозионностойких сталей типа 40Х13, 95Х18 и др. В некоторых случаях для работы в агрессивных средах и в криогенных условиях целесообразно применять мартенситно-старенные стали.

14.7. ПОДШИПНИКОВЫЕ СТАЛИ

Для изготовления шариков, роликов, колец подшипников качения и других деталей (плунжеров, втулок, корпусов распределителей, нагнетательных клапанов и т. д.), от которых требуются высокие износостойкость и выносливость при контактном циклическом нагружении, используют стали четырех типов: 1) хромистые с высоким содержанием углерода; 2) цементируемые низкоуглеродистые; 3) коррозионностойкие высокоуглеродистые с высоким содержанием хрома; 4) теплостойкие (хромовольфрамовые).

Работоспособность многих узлов трения зависит от скорости развития поверхностного усталостного выкрашивания (питтинга).

Поверхностное выкрашивание характерно для материалов, используемых в узлах трения качения (зубчатые передачи, шарикоподшипники), которые подвержены высоким циклическим контактными нагрузкам. Эти нагрузки, действующие на малых участках поверхности, обуславливают процессы зарождения в приповерхностном слое усталостных трещин, их развитие в глубину слоя и отделение частиц с образованием ямок выкрашивания.

Сопrotивление материала поверхностному выкрашиванию называют контактной выносливостью. Она характеризуется пределом контактной выносливости.

По условиям работы подшипники должны выдерживать высокие контактные нагрузки в течение длительного времени, что обуславливает жесткие требования к металлургическому качеству стали. Особенно важным является минимальное количество дефектов, выходящих на поверхность.

Подшипниковые стали должны иметь следующие свойства:

1. Способность выдерживать высокие нагрузки без остаточной деформации ($\epsilon = 0,01\%$). Так как давление в области контакта при работе может достигать 2000–4000 МПа, это свойство обеспечивается применением в качестве материала для подшипников заэвтектонидных легированных хромом сталей, обработанных на высокую твердость ($HRC_s > 60$).

2. Сопrotивление контактной усталости. Это достигается высокой прочностью и повышенным металлургическим качеством стали. Чем меньше в стали неметаллических включений, дисперснее частицы оксидов и сульфидов, меньше содержание водорода, чем ниже пористость, меньше других металлургических дефектов, тем выше долговечность подшипников. В связи с этим при производстве подшипниковых сталей применяют электрошлаковый и вакуумно-дуговой переплавы, а также обработку синтетическими шлаками.

Подшипниковые стали маркируют буквами Ш и Х (шарикоподшипниковая хромистая). Цифра после буквы Х показывает

содержание хрома в десятых долях процента. Содержание углерода составляет около 1 %.

Химический состав для подшипников общего назначения приведен в ГОСТ 801–78 (табл. 14.4), а для подшипников специального назначения в соответствующих ТУ.

После электрошлакового переплава (ЭШП) стали отличаются наиболее высокой однородностью структуры и чистотой от включений. Эти стали используют для изготовления высокоскоростных подшипников, а также высокоточных приборных подшипников, детали которых полируют для уменьшения коэффициента трения. Уменьшение количества включений в сталях в этом случае имеет большое значение.

Детали подшипников подвергают закалке, начиная с 820–850 °С, и низкому отпуску при 150–170 °С. Особенностью термической обработки деталей подшипников является необходимость стабилизации их размеров на период эксплуатации. После закалки в структуре сталей сохраняется 8–15 % остаточного аустенита. Он стабилизируется после низкого отпуска при 150–170 °С, и его присутствие в стали не отражается на размерах детали.

Для дополнительной стабилизации прецизионные подшипники после закалки обрабатывают холодом –70 ÷ –80 °С.

Окончательно обработанная подшипниковая сталь имеет структуру мартенсита с включениями мелких карбидов и высокую твердость (HRC 60–64).

Подшипники, работающие в условиях агрессивных сред, изготавливают из высокохромистых сталей, содержащих около 1 % углерода (табл. 14.5). Эти стали после закалки и низкого отпуска имеют высокую твердость в сочетании с коррозионной стойкостью. Их обычно подвергают электрошлаковому переплаву.

Сталь 95X18-III мартенситного класса используется для подшипников средних и крупных размеров.

Т а б л и ц а 14.4

Химический состав высокоуглеродистых шарикоподшипниковых сталей (ГОСТ 801–78)

Марка стали	Массовая доля, % *			
	C	Si	Mn	Cr
ШХ15	0,95–1,05	0,17–0,37	0,20–0,40	1,30–1,65
ШХ15СГ		0,40–0,65	0,90–1,20	
ШХ4		0,15–0,30	0,15–0,30	0,35–0,50
ШХ20СГ	0,90–1,00	0,55–0,85	1,40–1,70	1,40–1,70
* S ≤ 0,02; P ≤ 0,027; Ni ≤ 0,30; Cu ≤ 0,25; ΣNi + Cu ≤ 0,50.				

Химический состав коррозионностойких и теплостойких

№	Марка стали	Массовая			
		C	Cr	Mn	Si
1	95X18-III	0,9–1,0	17–19	≤ 0,7	≤ 0,8
2	11X18M-IIIД	1,0–1,2	16,5–18,0	0,5–1,0	0,53–0,93
3	8X4B9Ф2-III	0,7–0,8	4,0–4,6	≤ 0,25	≤ 0,25
4	8X4M4B2Ф1-III	0,75–0,85	3,9–4,4	≤ 0,4	≤ 0,4

Молибденсодержащая коррозионностойкая сталь 11X18M-IIIД предназначена для малогабаритных и миниатюрных подшипников, эксплуатируемых при температурах до 350 °С.

Состав теплостойких подшипниковых сталей, работающих при температуре до 500–600 °С, приведен в табл. 14.5.

Высокая теплостойкость достигается в сталях 8X4B9Ф2-III и 8X4M4B2Ф1-III с одновременным легированием вольфрамом и молибденом.

Нагрев колец и тел качения под закалку проводят за две стадии: предварительный нагрев до 800 °С, окончательный – до 1220–1240 °С (до 1130–1160 °С для стали 8X4M4B2Ф1-III), охлаждение в масле.

Сталь 8X4B9Ф2-III является дисперсионно-твердеющей, поэтому отпуск колец и тел качения проводят при температуре 560–580 °С 3 раза по 2 ч каждый раз с охлаждением на воздухе. Окончательная твердость 59–64 HRC₃.

Для подшипников, работающих при температуре свыше 500 °С, детали отпускают при температуре 600–650 °С.

Экономнолегированная вольфрамом сталь 8X4M4B2Ф1-III не уступает стали 8X4B9Ф2-III по износостойкости, контактной усталости, теплостойкости до 500 °С, а по вязкости превосходит ее в 1,5 раза.

Долговечность сферических подшипников определяется отклонением от сферической формы, приводящей к биениям. Эти отклонения тщательно контролируются.

В невесомости под давлением сил поверхностного натяжения порции расплавов могут получать практически идеальную сферическую форму. Кроме того, можно внутрь жидкой капли впрыски-

Таблица 14.5

подшипниковых сталей

доля, %				
Ni	Cu	S	P	Прочие элементы
Не более		Не более		
0,3	0,25	0,025	0,030	Mo = 0,5–0,8
0,3	0,3		0,015	
0,3	0,25	0,030	0,030	Mo ≤ 0,3 W = 8,5–9,5 V = 1,4–1,7 Co ≤ 0,25
0,35	–	0,030	0,015	Mo = 3,9–4,4 W = 1,5–2,0 V = 0,9–1,2

вать газ и получать полые шары. Внутри шара под действием тех же поверхностных сил газовый пузырь займет центральное положение. Полые шары более выносливы, так как способны упруго деформироваться под нагрузкой без разрушения. Их долговечность может быть в 5–8 раз больше, чем сплошных.

14.8. ИЗНОСОСТОЙКИЕ СТАЛИ (ГОСТ 977–88, ГОСТ 21357–87)

Классификация и виды износа

Износ характеризуется потерей массы детали, уменьшением ее объема или линейных размеров. Если износ относится к пути трения, его называют *интенсивностью изнашивания*. Износ, отнесенный ко времени, в течение которого он проявляется, определяется *скоростью изнашивания*.

Различают допустимый и предельный износ. При *допустимом износе* сохраняется работоспособность детали. *Предельный износ* характеризуется такими изменениями формы и размеров, при котором дальнейшая эксплуатация детали становится невозможной.

В соответствии с ГОСТ 27574–88 различают следующие виды изнашивания: механическое, коррозионно-механическое и электроэрозионное.

Наиболее общим видом изнашивания является механическое изнашивание в результате механических воздействий. Различают следующие виды механического изнашивания в зависимости от характера механического воздействия:

- ♦ абразивное – результат режущего или царапающего действия свободных или закрепленных твердых частиц;

- ♦ износостойкость при абразивном изнашивании чистых металлов пропорциональна их твердости: $\varepsilon = b \cdot HB$ (ε – сравнительная износостойкость, определяемая в сравнении с образцом-эталоном, b – коэффициент пропорциональности). В сплавах эта зависимость может не соблюдаться.
- ♦ усталостное – результат многократного деформирования участков поверхности контакта твердых тел;
- ♦ эрозионное – под действием потоков жидкости или газа, движущихся с большими скоростями;
- ♦ кавитационное – результат многочисленных микрогидравлических ударов, воспринимаемых поверхностью твердого тела, когда вблизи нее захлопываются пузырьки пара жидкости.

Потоки жидкости или газа со взвешенными абразивными частицами являются причиной гидро(газо)-абразивного изнашивания.

Коррозионно-механическое изнашивание происходит при одновременном механическом и химическом воздействии окислительной среды (например, фреттинг-коррозия стальных деталей).

Электроэрозионное изнашивание проявляется в разрушении поверхности контакта и переносе массы материала под действием электрических разрядов.

Различные виды изнашивания по закономерностям протекания существенно различаются между собой.

Многообразие причин изнашивания, одновременное воздействие многих факторов, определяющих скорость изнашивания, быстрая смена условий трения на шероховатых соприкасающихся поверхностях значительно осложняют выбор конструктивных материалов и вид их обработки для обеспечения надежной работы узлов трения, рабочих органов машин.

Скорость изнашивания и износ зависят от времени. Существуют три периода износа: I – начальный период или период приработки, при котором изнашивание протекает с постоянно замедляющейся скоростью; II – период установившегося (нормального) износа, для которого характерна небольшая и постоянная скорость изнашивания; III – период катастрофического износа.

Обеспечение износостойкости связано с предупреждением катастрофического износа, уменьшением скоростей начального и установившегося изнашивания.

Износ сопряженных деталей, образующих пары трения

Изнашивание сопряженных деталей обусловлено работой сил трения. Силы трения многократно деформируют участки контакта, упрочняют и разупрочняют их, способствуют выделению теплоты и повышению температуры, меняют структуру, приводят к развитию усталости.

Силовое взаимодействие твердых тел объясняет молекулярно-механическая или, другими словами, адгезионно-деформационная теория трения, развитая И. В. Крагельским.

Из-за шероховатости и волнистости трущихся поверхностей контакт осуществляется в отдельных пятнах касания диаметром от 0,1 до 20–30 мкм, расположенных на вершинах волн.

Взаимодействие скользящих поверхностей в этих пятнах имеет двойственную природу – деформационную и адгезионную. Деформационное взаимодействие обусловлено многократным деформированием микрообъемов поверхностного слоя внедрившимися неровностями. Сопротивление этому деформированию называют деформационной составляющей силы трения F_d .

Адгезионное взаимодействие связано с образованием на участках контакта адгезионных мостиков сварки. Сопротивление срезу этих мостиков и формированию новых определяет адгезионную составляющую силы трения ($F_{ад}$). Таким образом, сила трения, так же как и другая важная фрикционная характеристика – коэффициент трения f , по определению равен отношению силы трения к нормальной нагрузке N : $f = F/N$, определяется как сумма двух составляющих

$$F = F_d + F_{ад}; \quad f = f_d + f_{ад}$$

Возможны два вида адгезионного взаимодействия: 1) схватывание и разрушение поверхностных пленок оксидов; 2) схватывание металлических поверхностей, сопровождающееся заеданием и срезом менее прочного материала (рис. 14.1).

Интенсивность износа минимальна при упругом контакте. При пластическом деформировании интенсивность износа резко возрастает. В результате пластической деформации происходит упрочнение участков, что способствует хрупкому разрушению.

Микрорезание относится к недопустимым механизмам изнашивания, так как вызывает интенсивное разрушение поверхностного слоя. Микрорезание возможно не только внедрившимися неровностями, но и посторонними твердыми частицами.

Закаленные стали и стали, упрочненные химико-термической обработкой, имеют более высокую стойкость против схватывания по сравнению с отожженными и нормализованными сталями. Более прочные стали являются основным материалом для одной из сопряженных деталей пары трения.

Важную роль играет подбор материалов пары трения.

Схватывание особо опасно для пары, состоящей из двух твердых материалов. В случае разрушения защитных оксидных пленок оно приводит к значительному повреждению обеих поверхностей трения. При сочетании твердого и мягкого материалов схватывание проявляется в менее опасной форме.

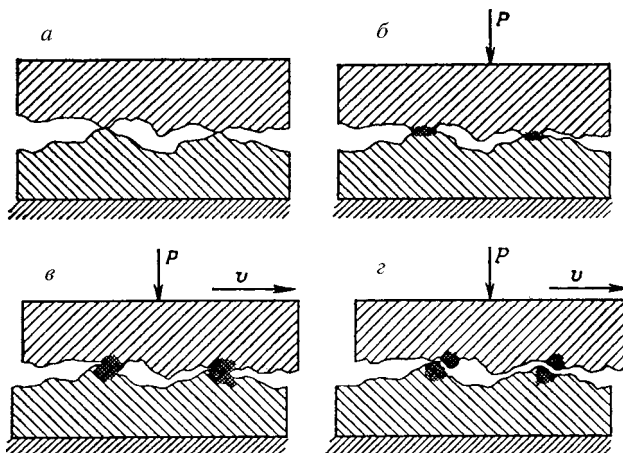


Рис. 14.1. Контакт между двумя твердыми телами и перенос частиц при адгезионном износе:

a – контакт ненагруженных поверхностей; *б* – приложенная нагрузка P приводит к пластическому течению и холодному свариванию; *в* – скольжение и действующие нагрузки приводят к деформационному упрочнению; *г* – перенос частиц в результате разрушения шероховатостей в месте сварки

Для сталей и чугунов наиболее благоприятным является изготовление сопряженной детали из цветных металлов и сплавов с мягкой структурой. Такая структура допускает скольжение на участках контакта и предотвращает схватывание. В червячных передачах червяк изготавливают из твердой стали, а червячное колесо из оловянистой бронзы, имеющей в структуре мягкую составляющую. Олово и свинец являются мягкой структурной составляющей в подшипниках скольжения.

Схватывание может быть предотвращено разделением поверхностей трения пленками полимеров (фторопласта, полиамида).

Влияние химического состава на износостойкость стали

Растворенный при температуре закалки углерод определяет твердость закаленной стали и количество остаточного аустенита. Нерастворившаяся часть углерода в закаленной или незакаленной матрице присутствует в износостойких сталях в виде карбидов. Поэтому увеличение содержания углерода способствует улучшению износостойкости сталей за счет как упрочнения матрицы, так и увеличения содержания карбидов. Обычно при этом прочность и вязкость стали снижаются.

При повышении содержания легирующих элементов прокаливаемость стали, твердость карбидов и теплостойкость улучшаются. В отличие от никеля и кремния, карбидообразующие элементы (Cr, Mo, V) улучшают прокаливаемость сталей только при условии растворения карбидов при повышенной температуре закалки. При определенном соотношении концентраций углерода и карбидообразующего элемента последний может растворяться в карбиде железа Fe_3C , который в этом случае называют карбидом типа M_3C .

При превышении некоторого порогового значения соотношения концентраций легирующих элементов и углерода происходит образование специальных карбидов. Увеличение твердости карбидов от Fe_3C в нелегированных сталях до M_7C_3 в хромистых сталях и далее до MC в ниобий- или ванадийсодержащих сталях сопровождается повышением износостойкости, особенно в контакте с твердыми минералами (кварцем, корундом).

Помимо воздействия на структуру и свойства износостойких карбидов карбидообразующие элементы молибден, вольфрам и ванадий при отпуске закаленной стали в области 500–600 °С вызывают выделение дисперсных специальных карбидов. Это явление, известное под названием вторичного твердения мартенсита, обеспечивает повышенную отпускную стойкость и теплостойкость при температурах эксплуатации до 500 °С. Эти карбиды, наряду с теплостойкостью, повышают сопротивление стали износу при повышенных температурах. При мокром истирании и других коррозионных воздействиях благоприятное влияние на износостойкость оказывает высокое содержание хрома в матрице.

Высокомарганцовистые аустенитные стали

Высокомарганцовистые аустенитные стали используются в условиях ударно-абразивного изнашивания и повышенного давления. Ранее отмечалось, что основным условием повышенной износостойкости является высокая поверхностная твердость. Однако существует группа сталей, которые при низкой твердости 200–250 НВ, в условиях ударной нагрузки или высокого удельного давления, приобретают высокую износостойкость.

Первооткрывателем этой группы сталей был Гаадфильд. Он разработал и в 1883 г. запатентовал сталь, названную его именем, содержащую 1,2 % С и 13 % Мн. Химический состав высокомарганцовистых аустенитных сталей приведен в табл. 14.6.

Благодаря высокому содержанию углерода и марганца стали обладают относительно стабильной аустенитной структурой. Их обычно применяют в литом, реже в деформированном состоянии.

Таблица 14.6

**Химический состав высокомарганцовистых аустенитных сталей
(ГОСТ 977–88, ГОСТ 2157–87)**

Марка стали	Массовая доля, %					
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
110Г13Л	0,90–1,50	0,30–0,90	11,50–15,00	≤ 1,0	≤ 1,0	–
110Г13Х2БРЛ	То же	0,30–1,00	11,50–14,50	1,0–2,0	≤ 0,5	–
110Г13ХБРЛ	0,90–1,30	0,30–0,90	То же	0,8–1,5	≤ 0,3	–
110Г13ФТЛ	То же	0,40–0,90	»	–	–	–
130Г14ХМФАЛ	1,20–1,40	≤ 0,60	12,50–15,00	1,0–1,5	≤ 1,0	0,2–0,3
120Г10ФЛ	0,90–1,40	0,20–0,90	8,50–12,00	≤ 1,0	≤ 1,0	–

Сталь 110Г13Л содержит 0,9–1,4 % С; 11,5–15,0 % Мn; 0,5–1,0 % Si. После литья структура состоит из аустенита и избыточных карбидов марганца в железе (Fe, Mn)₃C. При нагреве карбиды растворяются в аустените, поэтому после закалки от температуры 1100 °С в воде сталь получает чисто аустенитную структуру с малой твердостью 200 НВ.

Примерные механические свойства закаленной на аустенит стали 110Г13Л следующие: $\sigma_b = 780\text{--}980$ МПа; $\sigma_{0,2} = 255\text{--}390$ МПа; $\delta = 40\text{--}50$ %; $\Psi = 40\text{--}50$ %, твердость 180–220 НВ.

Марганцевый аустенит хорошо наклепывается, особенно при ударных нагрузках, и после деформации в процессе эксплуатации приобретает твердость до 50–55 HRC. Характерно применение стали 110Г13Л для тюремных решеток в начале XX века. Их тогда называли Schwedische Gardinen (в переводе на русский язык – шведские шторы). Решетки представляли собой двухслойный прут, в середине которого была сталь 110Г13Л. При попытке перепилить такую решетку внутренний слой упрочнялся и дальнейшая резка становилась невозможной.

При чисто абразивном износе (например, трении по песку) эффективного наклепа стали 110Г13Л не происходит, что приводит к повышенному износу детали. Кроме того, недостатком стали 110Г13Л является плохая обрабатываемость резанием, поэтому детали из нее чаще всего изготавливают литьем без механической обработки. В случае необходимости обработки резанием используют твердосплавный инструмент.

Высокомарганцовистые аустенитные стали используют для изготовления крестовин железнодорожных стрелок, зубьев ковшей экскаваторов, конусов и щек дробилок, звеньев гусеничных машин, бронефутеровочных плит различных мельниц.

14.9. СУДОСТРОИТЕЛЬНЫЕ СТАЛИ (ГОСТ 5521–93)

Условия работы судостроительных сталей и сталей для буровых платформ

В середине прошлого века основным материалом для постройки корпусов судов служили главным образом углеродистые стали с пределом текучести не более $\sigma_{0,2} = 230\text{--}270$ МПа и относительным удлинением $\delta = 12\text{--}22$ %, что отображено в ГОСТ 5521–50. К 1980-м гг. прочностные характеристики корпусных сталей существенно возросли, составив 350–450 МПа при относительном удлинении 19–22 %. Рост прочности был обусловлен использованием низколегированных сталей.

Для деталей механизмов судов (валы, баллеры) применяли более легированные стали с пределом текучести до 500–750 МПа.

Резкое увеличение водоизмещения судов способствовало росту требований к качеству судостроительных корпусных материалов, что обусловило не только повышение прочностных свойств стали, но и использование таких новых технологических процессов, как микролегирование, обработка жидкой стали модификаторами (РЗМ, Са, Ва), внепечное вакуумирование, контролируемая прокатка и спрейное охлаждение в потоке стана.

Понятие "судостроительная сталь" также претерпело существенные изменения. В это понятие в настоящее время входят не только металлы для корпусов надводных судов, но и стали для подводных кораблей, батискафов, работающих на больших глубинах, морских буровых платформ и прибрежных сооружений, эксплуатируемых при низких температурах.

Особенно остро стоит задача по освоению огромных газоконденсатных и нефтяных запасов Штокмановского, Приразломного и других месторождений Баренцева моря, Луньского, Пилтун-Астохского залежей Северного Сахалина. Освоение этих месторождений отличается уникальной сложностью, не имеющей аналогов в мировой практике. Прежде всего это низкотемпературные условия эксплуатации (до минус 40–50 °С), сложная ледовая обстановка и глубоководное (до 360 м) расположение буровых платформ и газопроводов высокого давления.

Не менее сложной проблемой является строительство ледовых морских буровых платформ. Масса сварных металлоконструкций каждой платформы составит 40–50 тыс. т. Металлоконструкции будут находиться в сложных условиях эксплуатации, испытывая динамические воздействия от ветро-волновых нагрузок, низкие температуры, гигантские давления от контакта с ледовыми полями с соответствующим высоким уровнем износа металла.

Опыт эксплуатации атомных ледоколов и судов ледового плавания показал, что только за одну навигацию износ обшивки ледокола может достигать 20–30 % (10–15 см).

По данным ЦНИИ и КМ "Прометей", для ледовых буровых платформ необходимо использовать особопрочные хладостойкие стали с $\sigma_{\text{в}} > 800$ МПа и надежные сварочные материалы.

Создание высокопрочных надежных судостроительных сталей требует использования новых критериев оценки качества металла, разработки новейших технологических процессов производства стали и сварочных материалов. Необходимо применение методов глубокой очистки стали от вредных примесей и неметаллических включений, специальной термопластической обработки с прокатного нагрева и др.

Для оценки качества металла применяют более строгие критерии: определение ударной вязкости при низких температурах, определение волокнистой составляющей в изломе, испытание на изгиб широких образцов и др.

Марки и сортамент

В соответствии с ГОСТ 5521–93 в России стальной прокат для судостроения изготавливают из сталей нормальной прочности и повышенной прочности.

Стали нормальной прочности по классификации Регистра и Международной ассоциации классификационных обществ (МАКО) обозначаются марками А, В, D и Е и имеют минимальный предел текучести 235 МПа. Стали повышенной прочности выпускаются следующих марок: А275, D275, Е275 ($\sigma_{0,2} > 265$ МПа); А32, D32, Е32 ($\sigma_{0,2} > 315$ МПа); А36, D36, Е36 ($\sigma_{0,2} > 355$ МПа); А40, D40, Е40 ($\sigma_{0,2} > 390$ МПа).

Область применения сталей нормальной и повышенной прочности – корпуса судов всех типов и назначений, а также корпусные конструкции плавающих буровых установок и других морских сооружений, постоянно эксплуатируемых в нормальных климатических условиях. Не рекомендуется применять эти стали для изготовления наиболее нагруженных (специальных) сварных конструкций (III категория по правилам Регистра), арктических судов и буровых платформ, когда расчетная температура ниже $-30 \div -40$ °С. Под расчетной температурой понимают минимальную среднесуточную температуру воздуха за 5 лет эксплуатации.

Для наиболее ответственных конструкций, используемых в арктических условиях, применяют специальные хладостойкие стали (повышенной прочности) 10ГНБ-СП (10ГНБ-Ш), 10ХНДМ-СП (10ХНДМ-Ш) с минимальным пределом текучести 355–390 МПа. Эти стали отвечают требованиям правил Регистра для категорий

F36, E40S, F40Z, E40SZ. Для специальных и основных несущих конструкций плавающих буровых установок и морских сооружений арктического назначения, а также ледового пояса атомных ледоколов применяют высокопрочные хладостойкие стали 12ХН2МД и 12ХНМД-Ш с $\sigma_{0,2} = 490$ МПа, 12ХН3МДФ-Ш с $\sigma_{0,2} = 590$ МПа и 12ХН4МДБ-Ш с $\sigma_{0,2} = 690$ МПа.

Сварные конструкции из этих хладостойких сталей эксплуатируют при температуре до $-30 \div -40$ °С (стали открытых методов выплавки) и при температурах до $-50 \div -60$ °С (стали электрошлакового переплава). Они пригодны для резервуаров хранения и транспортировки сжиженных газов класса LPG (пропан-бутан). Для резервуаров хранения и транспортировки сжиженных природных газов класса LNG (минус 150 °С) применяют хладостойкие стали 0Н9-СШ и 0Н9-Ш.

Недостатком никелевых сталей является низкий предел текучести металла сварного шва, вследствие чего расчетное сопротивление для сварного соединения принимается в 1,5–2 раза ниже, чем для основного металла.

Основным документом являются "Правила Морского Регистра" и "Правила Речного Регистра". Помимо стального проката они включают еще стальные поковки, трубы, литые черных и цветных металлов, стали для тросов и цепей, пластмассы, клеящие вещества. Правила Регистров регламентируют порядок, объемы и способы испытаний судостроительных материалов. Правила по классификации и строительству сведены в следующие зарубежные документы: Lloyd's Register of Shipping (LR) – Великобритания; Germanischer Lloyd (GL) – Германия; Register Italiana Novile (RINA) – Италия; Norske Veritas (DNV) – Норвегия; American Bureau of Shipping (ABS) – США.

Следует отметить, что правила классификации и постройки морских судов, регламентируемые Регистром России, достаточно близки тем, что включены в правила LR, GL, ABS.

По назначению различают следующие судостроительные стали: корпусные; для гребных винтов; для судовых валов и баллеров рулей; для изготовления якорей, якорных цепей и арматуры.

Основные технические требования к судостроительным сталям

Свариваемость. Если раньше в судостроении применялась клепка, то в связи с повсеместным переходом к сварке корпусных деталей основным требованием к судостроительным сталям является свариваемость. Для судокорпусных работ (правка, гибка, штамповка) стали должны обладать достаточной пластичностью. Судостроительная сталь при сварке не должна давать различного рода

сварочных дефектов – пор, шлаковых включений, горячих и холодных трещин, а свойства сварного соединения (металла шва и зоны термического влияния) не должны существенно отличаться от свойств основного металла. Поэтому корпусные стали, используемые в судостроении, не должны содержать более 0,2 % углерода.

Применяются различные способы сварки: электродуговая сварка покрытыми электродами, полуавтоматическая и автоматическая сварка в среде защитных газов и под флюсом. В ряде случаев используют электроннолучевую сварку судостроительных сталей.

Углерод и все основные легирующие элементы отрицательно влияют на свариваемость. Влияние легирующих элементов на свариваемость может быть различным в низколегированных и высоколегированных сталях. Особый интерес для судостроительных корпусных конструкций имеют низкоуглеродистые легированные стали.

Согласно ГОСТ 27772–88 углеродный эквивалент определяют по формуле:

$$CE = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Si}{24} + \frac{Cr}{5} + \frac{Mo}{4} + \frac{Ni}{40} + \frac{Cu}{13} + \frac{V}{14} + \frac{P}{2}$$

Свариваемость корпусных сталей считается удовлетворительной, если $CE \leq 0,3-0,5$.

Судостроительные стали производятся в виде тонколистового (0,9–3,9 мм) и толстолистового проката толщиной 4–130 мм, широкополосного, полосового и фасонного проката, поковок и отливок.

Хладостойкость и сопротивляемость хрупким разрушениям корпусных сталей. Эти вопросы более подробно рассмотрены в специальных разделах настоящей книги.

Сопротивляемость хрупким разрушениям обычно оценивается уровнем работы удара или ударной вязкости, а также видом излома образцов или специально взятых проб натурной толщины с определением соотношения вязкой и хрупкой составляющих. Также обязательно производится определение критической температуры хрупкости $T_{хр}$, т. е. температуры перехода из вязкого в хрупкое состояние.

Кроме того, при оценке корпусных сталей определяют температуру остановки трещины по методу Робертсона и NDT – температуру нулевой пластичности падающим грузом по методу Пеллини.

Важным фактором надежности корпусных конструкций судов и морских сооружений является сопротивление усталости.

Циклическая прочность стали и сварных соединений на базе $2 \cdot 10^7$ циклов ветро-волновых нагружений должна находиться на уровне напряжений, составляющих $(0,15-0,3)\sigma_{0,2}$.

Остаточные сварочные напряжения способны ускорять скорость роста усталостной трещины до 5 раз.

Агрессивное влияние морской воды способствует снижению усталостной прочности в 1,5–2 раза.

Необходимым условием надежности толстолистовых судостроительных сталей является предотвращение слоистых ("ламеллярных") разрушений в листах и сварных соединениях. При таком разрушении трещина распространяется параллельно плоскости листа вдоль скоплений неметаллических включений. Образуется плоский излом с уступами при переходе с одного уровня на другой.

Технология производства судостроительных сталей

Судостроительные стали относят к категории высококачественных.

Технология производства судостроительных сталей включает сложный комплекс современных методов выплавки стали и регулирования мелкозернистой структуры.

Для производства высококачественной стали используют продувку аргоном, вакуумирование, обработку жидкой стали силико-кальцием, редкоземельными металлами. Для уменьшения опасности слоистых разрушений в узлах сварных конструкций сталь дополнительно обрабатывают синтетическими шлаками.

Особо высокое качество стали достигается применением электрошлакового переплава.

Формированию мелкозернистой структуры способствует микролегирование карбонитридообразующими элементами V, Nb, Ti.

Наряду с содержанием специально вводимых легирующих, большое влияние на вязкость оказывает чистота стали по вредным примесям. Уменьшение содержания серы приводит к росту значений ударной вязкости, а каждые 0,01 % P смещают порог хладноломкости в среднем на 10 °C.

Вследствие ярко выраженной зависимости вязкости от размера зерна условия прокатки также оказывают воздействие на порог хладноломкости.

С уменьшением конечной температуры прокатки и увеличением степени обжатия в нижней температурной области при рекристаллизации возникают меньшие по величине зерна аустенита. Следствием этого является более мелкое ферритное зерно при фазовом превращении во время охлаждения. Путем прокатки при пониженных температурах можно изготавливать листы с высокими вязкими свойствами в горячекатаном состоянии (рис. 14.2). Мелкозернистая структура прокатки положительно сказывается на последующей термообработке и улучшает вязкость в нормализованном состоянии. Дальнейшее улучшение свойств достигается

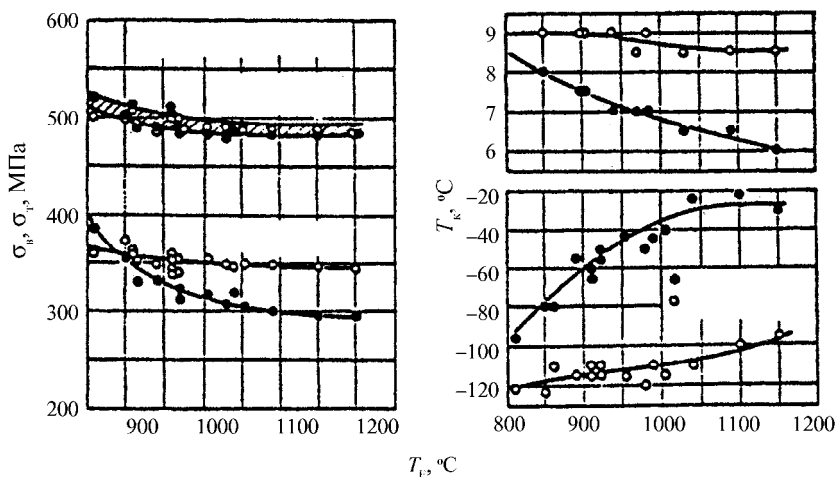


Рис. 14.2. Влияние конечной температуры прокатки T_E на размер зерна и механические свойства листа толщиной 15 мм из конструкционной стали 11MnNi53, вязкой при низких температурах (черные кружочки – катаное состояние; белые – нормализованное состояние):

A – балл зерна по ASTM; σ_v – временное сопротивление; σ_t – предел текучести; T_k – порог хладноломкости

благодаря ускоренному охлаждению (закалке) после аустенитизации с последующим опуском. Это улучшение особенно эффективно, когда сталь, содержащая достаточно легирующих, претерпевает превращение при охлаждении в области мартенсита или нижнего бейнита и затем подвергается отпуску для получения требуемой вязкости.

Состав и свойства сталей для судостроения

Стали нормальной и повышенной прочности. Технические условия на стальной прокат для судостроения приведены в ГОСТ 5521–93. Стандарт распространяется на толстолистовой, широкополосный, универсальный, полосовой и фасонный прокат из стали нормальной и повышенной прочности для судостроения.

Химический состав, виды обработки листового проката и механические свойства судостроительных сталей, предназначенных для постройки судов, изготавливаемых согласно требованиям Регистра, приведены в табл. 14.7, 14.8, 14.9.

В судостроении широко применяются литейные высокопрочные конструкционные стали для изготовления отливок сложной конфигурации. Для крупных корпусных литых деталей типа кронштейнов, гребных винтов, рулей и др. используются стали марок

Химический состав судостроительных сталей

Марка стали	Массовая доля, %									
	C, не более	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	Al, растворимый в кислотах
				не более						
A	0,22	0,4–1,0	0,15–0,37	0,04	0,04	–	–	–	–	≤0,06
B	0,21	0,4–1,0	0,15–0,37	0,04	0,04	–	–	–	–	–
D	0,21	0,6–1,4	0,15–0,37	0,04	0,04	–	–	–	–	–
E	0,18	0,6–1,4	0,15–0,37	0,04	0,04					
A32, D32	0,18	0,9–1,6	0,15–0,5	0,035	0,035	≤0,20	≤0,40	≤0,35	≤0,08	≤0,06
E32										0,015–0,06
A36										≤0,06
										0,02–0,05 0,05–0,1
D36, E36										0,015–0,06
A40	0,12	0,5–0,8	0,8–1,1	0,035	0,035	0,6–0,9	0,5–0,8	0,4–0,6		≤0,06
D40, E40	0,12	0,5–0,8	0,8–1,1	0,035	0,035	0,6–0,9	0,5–0,8	0,4–0,6	–	0,015–0,06
										–

Примечание. Допускается частичная замена алюминия титаном, необходимо, чтобы $\sum(Al + Ti) \geq 0,015$, $Ti \leq 0,03$, $Al \leq 0,005$.

Т а б л и ц а 14.8

Виды обработки листового проката

Состояние проката	Марка стали	Толщина проката, мм
Горячекатаный без термической обработки, температура прокатки 1200–770 °С	А, В, СтЗкп2, СтЗпс2, СтЗпс3, СтЗпс4, СтЗсп2, СтЗГпс3, СтЗГпс4, СтЗсп3, СтЗГпс2	0,9–130
	D	5–12
	D32	5–20
	A32, 09Г2	4–20
	A40, 10ХСНД	4–15
	D40	5–9,5
Нормализация, начиная с 900–930 °С	D	> 12
	A32, D32, 09Г2	>20
	Е, Е32, А36, D36, Е36	0,9–130
Закалка, начиная с 870–930 °С в воде с отпуском при 650–690 °С	A40, 10ХСНД	> 15
	D40	10–32
	Е40, 09Г2С	0,9–130
П р и м е ч а н и е. Допускается прокат из стали всех марок изготавливать термически обработанным.		

Т а б л и ц а 14.9

Механические свойства и углеродный эквивалент
судостроительных сталей согласно требованиям Регистра

Марка стали	σ_n , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	T , °С	Работа удара KV, Дж, не менее, при толщине проката, мм			СЕ
					≥10	7,5–9,5	5,0–7,0	
А	400–490	235	22	–	–			
В				0	27	24	19	–
D				–20				–
Е				–40				–
A32	470–590	315	22	0	31	26	22	0,31–0,52
D32				–20				
Е32				–40				
A36	490–620	355	21	0	34	28	24	0,34–0,55
D36				–20				
Е36				–40				
A40	530–690	390	19	0	41	34	29	0,33–0,52
D40				–20				
Е40				–40				

Таблица 14.10

Механические свойства сталей для отливок

Марка стали	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ_5 , %	ψ , %	KU ⁻⁴⁰ , Дж	KV ²⁰ , Дж	KV ⁻⁴⁰ , Дж	T_K , °C
	Не менее							
08ГДНФЛ	350	450	20	45	35	—	—	–20–40
08Г2ДНФЛ	380	480	20	45	50	—	—	–20–40
АБ-1Л	600	—	17	50	—	70	—	–100 ÷ –80
АБ-3Л	600	—	15	50	—	70	40	–100 ÷ –80

08ГДНФЛ и 08Г2ДНФЛ, а для высоконагруженных соединительных элементов опорных колонн морских буровых установок, деталей механизма поворота плавучих кранов и литых крупнотоннажных крюков (грузоподъемностью свыше 800 т) – высокопрочные хладостойкие сваривающиеся стали марок АБ-1Л и АБ-3Л (табл. 14.10).

Все стали обладают хорошей технологичностью при литье и сварке. Учитывая, что корпусные детали имеют сложную конфигурацию, значительные массу и размеры, их зачастую изготавливают в литосварном исполнении, применяя ручную и полуавтоматическую сварку без последующей термообработки или электрошлаковую сварку с последующей местной термообработкой района шва. Уровень механических свойств сварных соединений для всех сталей аналогичен уровню механических свойств основного металла.

Для тяжелонагруженных гребных винтов ледоколов и ледокольно-транспортных судов ЦНИИ "Прометей" созданы высокопрочные коррозионностойкие стали: мартенситного класса марки 08Х14НДЛ и переходного аустенитно-мартенситного класса марки 08Х15Н4ДМЛ, механические свойства которых приведены в табл. 14.11.

Разработанная технология позволяет изготавливать лопасти и ступицы сборных гребных винтов диаметром до 605 мм с толщиной корневых сечений лопасти до 400 мм и массой до 30–50 т.

Таблица 14.11

Механические свойства сталей для гребных винтов

Марка стали	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ_5 , %	ψ , %	KV ⁻¹⁰ , Дж
	Не менее				
08Х14НДЛ	500	650	15	40	21
08Х15Н4ДМЛ	600	750	17	45	40

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ

По назначению инструментальные стали (tool steel) делятся на стали для режущего, штампового и измерительного инструментов. Кроме того, для изготовления режущего инструмента, особенно при скоростной обработке, широко применяют твердые сплавы.

15.1. СТАЛИ И СПЛАВЫ ДЛЯ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА**Основные требования, предъявляемые к сталям**

Режущий инструмент работает в условиях длительного контакта и трения с обрабатываемым металлом. В процессе эксплуатации должны сохраняться неизменными конфигурация и свойства режущей кромки. Материал для изготовления режущего инструмента должен обладать высокой твердостью ($\geq 60\text{--}62\text{ HRC}$) и износостойкостью, т. е. способностью длительное время сохранять режущие свойства кромки в условиях трения.

Чем больше твердость обрабатываемых материалов, толще стружка, выше скорость резания, тем больше энергия, затрачиваемая на процесс обработки резанием. Механическая энергия переходит в тепловую. Выделяющаяся теплота нагревает резец, деталь, стружку и частично рассеивается. Поэтому основным требованием, предъявляемым к инструментальным материалам, является высокая теплостойкость, т. е. способность сохранять твердость и режущие свойства при длительном нагреве в процессе работы. По теплостойкости различают три группы инструментальных сталей для режущего инструмента: нетеплостойкие, полутеплостойкие и теплостойкие.

При нагреве до $200\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ у нетеплостойких сталей в процессе резания углерод выделяется из мартенсита закалки и начинается коагуляция карбидов цементитного типа. Это приводит к потере твердости и износостойкости режущего инструмента. К нетеплостойким относятся углеродистые и низколегированные стали, содержащие до $3\text{--}4\%$ легирующих элементов. Полутеплостойкие стали, к которым относятся некоторые среднелегированные стали, содержащие более 4% хрома и другие карбидообразующие элементы, например 9Х5ВФ, сохраняют твердость до температур около $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Теплостойкие стали сохраняют твердость и износостойкость при нагреве до температур несколько выше $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Углеродистые и низколегированные стали имеют сравнительно низкую теплостойкость и невысокую прокаливаемость, поэтому их используют для более легких условий работы при малых скоростях резания. Быстрорежущие стали, имеющие более высокую теплостойкость и прокаливаемость, применяют для более тяжелых условий работы. Еще более высокие скорости резания допускают твердые сплавы и керамические материалы. Из существующих материалов наибольшей теплостойкостью обладает нитрид бора – эльбор. Эльбор позволяет обрабатывать материалы высокой твердости, например закаленную сталь, при высоких скоростях.

Углеродистые стали (ГОСТ 1435–90)

Углеродистые инструментальные стали маркируются буквой У, а следующая за ней цифра показывает содержание углерода в десятых долях процента. Для изготовления инструмента применяют углеродистые качественные стали марок У7 – У13 и высококачественные стали марок У7А – У13А. Качественные стали содержат не более 0,03 % серы и фосфора, высококачественные – не более 0,02 %.

По назначению различают углеродистые стали для работы при ударных нагрузках и для статически нагруженного инструмента.

Стали марок У7 – У9 применяют для изготовления инструмента при работе с ударными нагрузками, от которого требуется высокая режущая способность (зубила, клейма по металлу, деревообделочный инструмент, в частности пилы, топоры и т. д.).

Стали марок У10 – У13 идут на изготовление режущего инструмента, не испытывающего при работе толчков, ударов и обладающего высокой твердостью (напильники, шаберы, острый хирургический инструмент и т. п.). Из стали этих марок иногда изготавливают также простые штампы холодного деформирования.

Углеродистые доэвтектоидные стали после горячей пластической обработки (ковки или прокатки) и последующего охлаждения на воздухе имеют структуру, состоящую из пластинчатого перлита и небольшого количества феррита, а заэвтектоидные стали – пластинчатого перлита и избыточного цементита, который обычно образует сплошную или прерывистую сетку по границам бывших зерен аустенита.

Термическая обработка углеродистых инструментальных сталей состоит из двух операций: предварительной и окончательной обработок.

Предварительная термическая обработка сталей заключается в отжиге при 740–760 °С, цель которого – получить микроструктуру, состоящую из зернистого перлита – псевдоперлита, так как при такой микроструктуре после последующей закалки сталь приобретает наиболее однородные свойства. Кроме того, при такой структуре облегчается механическая обработка инструмента.

Окончательная термическая обработка состоит из закалки и низкого отпуска. Закалку проводят в воде от 780–810 °С, т. е. от температур, лежащих для доэвтектоидных сталей несколько выше $A_{с3}$, а для заэвтектоидных – ниже $A_{сm}$.

Углеродистые стали имеют очень высокую критическую скорость закалки – порядка 200–300 °С/с. В связи с этим недопустимо даже малейшее замедление охлаждения при закалке, так как это может привести к частичному распаду аустенита при температурах перлитного интервала и, как следствие, к появлению мягких пятен. Особенно быстро протекает распад аустенита в углеродистых сталях при температурах, близких к 500–550 °С, где он начинается почти мгновенно, протекает чрезвычайно интенсивно и в течение нескольких секунд полностью заканчивается. Поэтому только инструменты малого диаметра могут после закалки в воде прокаливаться насквозь. Однако при этом в них возникают большие внутренние напряжения, которые могут вызвать существенные деформации.

Инструменты крупных размеров при закалке в воде и в водных растворах солей, кислот и щелочей, охлаждающая способность которых выше, чем воды, закаливаются на мартенсит лишь в тонком поверхностном слое. Структура же глубинных зон инструментов представляет собой продукты распада аустенита в перлитном интервале температур. Сердцевина инструментов, имеющая такую структуру, является менее хрупкой по сравнению с мартенситной структурой. Поэтому инструменты, имеющие такую сердцевину, лучше переносят толчки и удары по сравнению с инструментами, закаленными насквозь на мартенсит.

Углеродистые стали наиболее целесообразно применять для инструментов небольшого сечения (до 5 мм), которые можно закаливать в масле и достигать при этом сквозной прокаливаемости, а также для инструментов диаметром или наименьшей толщиной 18–25 мм, в которых режущая часть приходится только на поверхностный слой, например напильники, зенкера, метчики.

Углеродистые инструментальные стали отпускают при температурах не более 200 °С во избежание снижения твердости. Твердость окончательно термически обработанного инструмен-

та из углеродистых сталей обычно лежит в интервале 56–64 HRC.

Достоинствами углеродистых инструментальных сталей являются низкая стоимость, хорошая обрабатываемость давлением и резанием в отожженном состоянии.

Их недостатками являются невысокие скорости резания, ограниченные размеры инструмента из-за низкой прокаливаемости и его значительные деформации после закалки в воде.

Легированные стали

Низколегированные стали для режущего инструмента (13Х6, 9ХС) также не обладают высокой теплостойкостью и обычно пригодны для работы при температурах не более 200–250 °С. Среднелегированные стали типа 9Х5ВФ, 3Х4В3М3Ф2 имеют более высокую теплостойкость (300–500 °С). В отличие от углеродистых легированные стали обладают большей устойчивостью переохлажденного аустенита, следовательно, большей прокаливаемостью и несколько более высокой износостойкостью.

Их можно закаливать в масле до критического диаметра 40 мм и более. Применение масла или полимерных закалочных сред позволяет уменьшить деформацию и коробление инструмента. Он может иметь большее сечение, а благодаря меньшему короблению – и большую длину.

Низколегированная сталь 13Х имеет сравнительно неглубокую прокаливаемость и рекомендована для инструментов диаметром до 15 мм. Из этой стали изготавливают хирургический, гравировальный инструменты, лезвия безопасных бритв.

Стали 9ХС, ХВГ, ХВСГ используют для изготовления инструментов крупного сечения: сверл, разверток, протяжек диаметром 60–80 мм (табл. 15.1, ГОСТ 5950–73).

Т а б л и ц а 15.1

Химический состав некоторых легированных инструментальных сталей, % (ГОСТ 5950–73)

Марка стали	C	Mn	Si	Cr	W	V
13Х	1,25–1,40	0,30–0,60	0,15–0,35	0,40–0,70	–	–
9ХС	0,85–0,95	0,30–0,60	1,20–1,60	0,95–1,25	–	–
ХВГ	0,90–1,05	0,80–1,10	0,15–0,35	0,90–1,20	1,20–1,60	–
ХВСГ	0,95–1,05	0,60–0,90	0,65–1,00	0,60–1,10	0,50–1,20	0,15–0,30
9Х5ВФ	0,85–1,00	0,15–0,40	0,15–0,40	4,50–5,50	0,80–1,20	0,15–0,30

Обычная термическая обработка легированных режущих сталей состоит из закалки от 330–870 °С в масле или ступенчатой закалки и отпуска при температуре 200 °С. Твердость после термообработки составляет 61–65 HRC. Если необходимо увеличить вязкость, то температуру отпуска повышают до 200–300 °С. Вследствие некоторого распада мартенсита твердость после этого снижается до 55–60 HRC.

Быстрорежущие стали

С увеличением скорости резания возрастают требования к теплостойкости стали. Этим требованиям в большей мере удовлетворяют быстрорежущие стали, впервые предложенные в 1902 г.

Быстрорежущие стали (high speed steel) маркируют буквой Р (rapid – быстрый, скорый), цифры показывают среднее содержание вольфрама – основного легирующего элемента. Среднее содержание углерода во всех быстрорежущих сталях обычно несколько меньше 1 %, а хрома – до 4 %, поэтому эти элементы не указываются. Содержание остальных легирующих в целых процентах указывается как обычно, цифрами, следующими за их буквенным обозначением.

Быстрорежущая сталь после закалки и отпуска имеет структуру высоколегированного отпущенного мартенсита с карбидами. Она сохраняет первоначальную структуру практически неизменной при нагреве до 600–620 °С. Резцы из быстрорежущей стали позволяют увеличить скорость резания в 2–4 раза и стойкость инструментов в 10–30 раз по сравнению с теми же характеристиками инструмента из сталей с низкой теплостойкостью.

Химический состав некоторых быстрорежущих сталей приведен в табл. 15.2.

Потеря твердости при нагреве обусловлена в первую очередь распадом мартенсита и коагуляцией выделившихся карбидов.

Т а б л и ц а 15.2

Химический состав некоторых быстрорежущих сталей, %
(ГОСТ 19265–73)

Марка стали	C	Cr	W	V	Mo	Co
P18	0,73–0,83	3,8–4,4	17,0–18,5	1,0–1,4	До 1,0	До 0,5
P9	0,85–0,95	3,8–4,4	8,5–9,5	2,3–2,7	До 1,0	До 0,5
P6M5	0,82–0,90	3,8–4,4	5,5–6,5	1,7–2,1	4,8–5,3	До 0,5
P6M5Ф	0,95–1,05	3,8–4,3	5,7–6,7	2,3–2,7	4,8–5,3	До 0,5
P6M5K5	0,84–0,92	3,8–4,3	5,7–6,7	1,7–2,1	4,8–5,3	4,7–5,2

Коагуляция карбидов в углеродистой и легированной сталях при температурах выше 300 °С ведет к быстрой потере твердости. Теплостойкость быстрорежущих сталей обусловлена легированием их карбидообразующими элементами – вольфрамом, ванадием и молибденом в количествах, достаточных для связывания почти всего углерода в специальные карбиды. Распад мартенсита и коагуляция специальных карбидов происходит при температурах 600–650 °С.

Микроструктура быстрорежущей стали приведена на рис. 15.1. При затвердевании литой быстрорежущей стали образуется эвтектика, напоминающая ледебурит и располагающаяся по границам

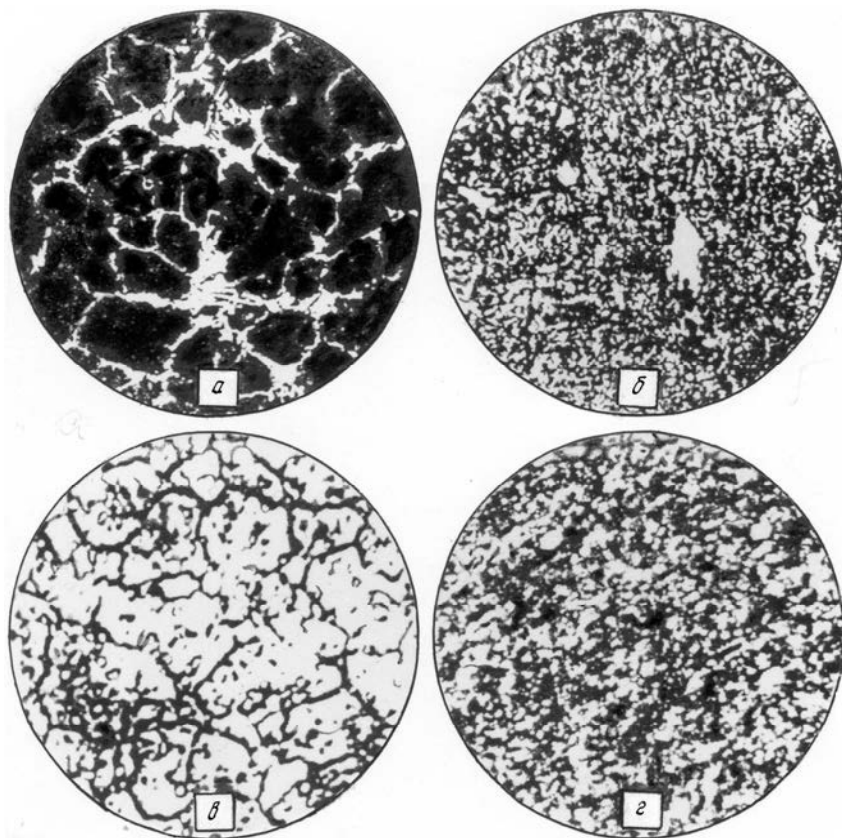


Рис. 15.1. Микроструктура быстрорежущей стали Р6М5:

а – литое состояние; б – послековки и отжига; в – после заковки; г – после отпуска. $\times 500$

зерен. Быстрорежущие стали относятся к ледебуритному классу. Послековки или прокатки сетка эвтектики подвергается дроблению с измельчением входящих в нее карбидов и более равномерным их распределением в основной матрице.

После прокатки иликовки быстрорежущую сталь подвергают изотермическому отжигу для уменьшения твердости и облегчения механической обработки. Сталь выдерживают при 740 °C до полного превращения аустенита в перлито-сорбитную структуру.

Высокую теплостойкость инструмент из быстрорежущих сталей приобретает после закалки и многократного отпуска. При нагреве под закалку необходимо обеспечить максимальное растворение карбидов и получение высоколегированного аустенита. Такая структура увеличивает прокаливаемость и позволяет получить после закалки мартенсит с высокой теплостойкостью. Температура закалки сталей составляет, °C: P18 – 1270–1290, P9 – 1220–1240, P6M5 – 1210–1230. Во избежание трещин и деформации инструмента из-за низкой теплопроводности сталей применяют ступенчатый нагрев под закалку в расплавленных солях, а закалку производят в масле.

После закалки структура быстрорежущей стали состоит из высокоуглеродистого мартенсита, нерастворенных при нагреве избыточных карбидов и около 30 % остаточного аустенита. Остаточный аустенит снижает твердость, режущие свойства стали, ухудшает ее шлифуемость; его присутствие в структуре нежелательно.

При многократном отпуске из остаточного аустенита выделяются дисперсные карбиды, легированность аустенита уменьшается и он претерпевает мартенситное превращение. Обычно применяют трехкратный отпуск при 550–570 °C в течение 45–60 мин. Режим термической обработки инструмента из быстрорежущей стали P18 показан на рис. 15.2. Число отпусков может быть сокращено при обработке холодом после закалки, в результате которой уменьшается содержание остаточного аустенита. Обработке холодом подвергают инструменты сравнительно простой формы. Твердость после закалки 62–63 HRC, а после отпуска она увеличивается до 63–65 HRC.

Известно применение порошков быстрорежущих сталей для изготовления инструмента. Исходная шихта состоит из предварительно тонко измельченной стружки быстрорежущей стали, которую формуют в холодном состоянии с последующим спеканием формованных заготовок. Спекание производят в вакууме при температуре 1200–1250 °C в течение 3–5 ч. Для уменьшения пористости порошковую быстрорежущую сталь подвергают

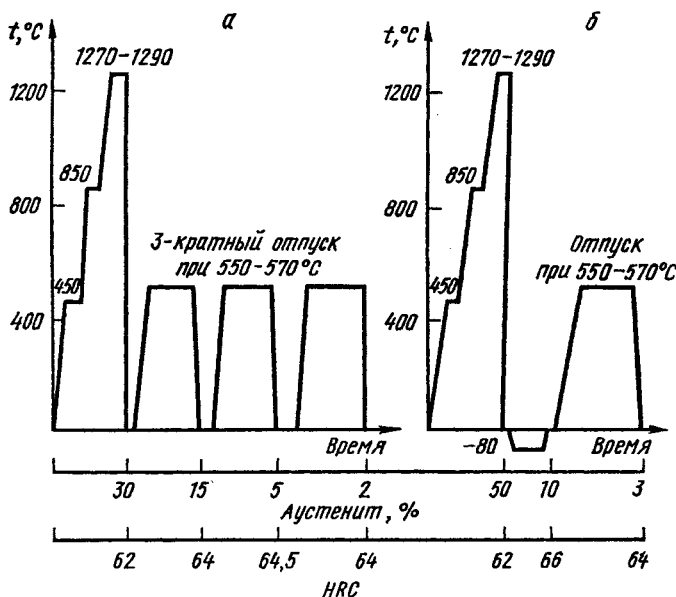


Рис. 15.2. Режимы термической обработки инструмента из быстрорежущей стали P18:

а – закалка и трехкратный отпуск; *б* – закалка, обработка холодом, отпуск

горячей штамповке или горячему прессованию. После этого изделия подвергают термической обработке, характерной для данной марки стали.

Порошковая быстрорежущая сталь обладает более высокой теплостойкостью, чем сталь, изготовленная традиционными методами, и, как следствие, большей износостойкостью. Это объясняется более высокой степенью легированности аустенита элементами, входящими в состав стали, мелкодисперсной структурой и равномерным распределением карбидной фазы. В структуре порошковой быстрорежущей стали отсутствует карбидная неоднородность. Быстрорежущая сталь, изготовленная методом порошковой металлургии, имеет стойкость в 1,5–2 раза выше, чем стойкость быстрорежущей стали, полученной традиционным способом.

Ниже указаны основные стали для режущего инструмента различного назначения (по данным Ю. А. Геллера):

Тип инструмента	Рекомендуемая марка стали
Резцы и резцовые головки: фасонные на автоматах	P18, P12ФЗ

долбежные, строгальные, отрезные	P6M5, P12, P9
Сверла:	
для обработки металлов, твердость до 260 HB	P6M5, P6M3Ф
для обработки металлов большей твердости	P12Ф3
для труднообрабатываемых	P12Ф3, P12Ф4К5
Фрезы:	
резьбовые	P6M5, P12, P8M3, P18
червячные	P6M5, P12Ф3, P12, P8M3
то же, для резания с повышенной скоростью	P12Ф4К5, P8M3К6С
то же для резания труднообрабатываемых сплавов	P12Ф4К5, P8M3К6С, P9M4К8Ф, P12M3Ф2К8
Долбяки	P6M5, P12, P8M3
Протяжки диаметром	
до 80–100 мм	P12, P6M5, P12Ф3, P8M3
> 100 мм	XBCГ, P6M5
Метчики:	
машинные	P6M5, P18
ручные	11ХФ, У11А, У12А
Плашки круглые:	
для нарезания мягких металлов	XBCГ
то же, для твердых	P6M5, P8M3
Развертки:	
машинные	P6M5, P8M3, P12Ф3, P12
то же, для труднообрабатываемых сплавов	P8M3К6С
ручные	XBCГ, P6M5, P8M3
Зенкеры:	
для обработки мягких металлов	P6M5, P12, P8M3, 10P8M3
для обработки твердых металлов	P9M4К8Ф, P8M3К6С
Пилы:	
сегменты к круглым пилам и ножовочные полотна	P9, P6M5
машинные и ручные для обработки древесины	X6ВФ, 9ХФ, У10А
Напильники:	
для мягких металлов	13Х, Х, У13А
для твердых металлов	P6M5, P8M3
Стамески, долота, топоры для обработки древесины	7ХФ, У7А

15.2. МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ТВЕРДЫЕ СПЛАВЫ (ГОСТ 3882–74)

Металлокерамические твердые сплавы являются инструментальными материалами, состоящими из карбидов тугоплавких металлов и цементирующего металла – кобальта, играющего роль

связки. Рис. 15.3 иллюстрирует влияние температуры на твердость различных инструментальных материалов от температуры испытания. Твердые сплавы обладают наиболее высокой твердостью и сохраняют ее при нагреве до высоких температур.

Твердые сплавы изготавливают методом порошковой металлургии. Применяют карбиды вольфрама, титана и тантала, а за рубежом – также карбиды ниобия и ванадия. Сплавы получают спеканием порошков карбидов с порошком кобальта, являющегося связующим компонентом, при 1400–1550 °С после предварительного прессования.

Твердые сплавы изготавливают в виде пластин, которые медным припоем припаивают к державке из обычной углеродистой стали. Твердые сплавы применяют для резцов, сверл, фрез и другого инструмента.

Инструмент из металлокерамических твердых сплавов характеризуется высокой твердостью (80–97 HRA), износостойкостью в сочетании с высокой теплостойкостью (до 800–1000 °С). Их недостатком является высокая хрупкость.

Скорость резания твердыми сплавами в 5–10 раз выше скорости резания быстрорежущими сталями.

В зависимости от состава карбидной основы различают три группы твердых сплавов: вольфрамовые, титанвольфрамовые и титантанталвольфрамовые.

Вольфрамовые твердые сплавы изготавливают на основе карбида вольфрама WC и кобальта. Сплавы этой группы называют однокарбидными и обозначают буквами ВК и цифрой, показывающей содержание кобальта в процентах. Например, сплав ВК3 содержит 3 % Со и 97 % WC. Содержание кобальта может меняться (сплавы ВК6, ВК8). Чем больше содержание кобальта, тем выше прочность, хотя и несколько ниже твердость сплава. Твердые сплавы вольфрамовой группы имеют наибольшую прочность, но более низкую твердость, чем сплавы других групп. Они теплостойки до 800 °С. Их обычно применяют для обработки чугуна, сплавов цветных металлов и различных неметаллических материалов, дающих прерывистую стружку.

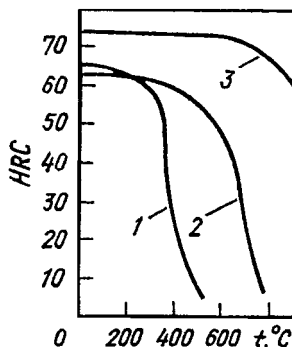


Рис. 15.3. Зависимость твердости различных инструментальных материалов от температуры испытания:

1 – углеродистая сталь; 2 – быстрорежущая сталь; 3 – твердый сплав

Сплавы второй группы (двухкарбидные) изготавливают на основе карбидов WC и TiC на кобальтовой связке. Их маркируют буквами Т, К и цифрами. Цифры после буквы Т указывают содержание карбидов титана в процентах, а цифры после буквы К – содержание кобальта. Например, сплав Т15К6 содержит 15 % TiC, 6 % Со, остальное, т. е. 79 %, WC. Карбид вольфрама растворяется в карбиде титана при температуре спекания, образуя твердый раствор (Ti, W)C, имеющий более высокую твердость, чем WC. Сплавы этой группы имеют более высокую (до 900–1000 °С) теплостойкость, повышающуюся с увеличением содержания карбидов титана. Их в основном применяют для высокоскоростной обработки сталей.

Для изготовления сплавов третьей группы используют карбиды вольфрама, титана, тантала и порошок кобальта в качестве связки. Эти сплавы маркируют буквами ТТК и цифрами. Цифра, стоящая после букв ТТ, указывает суммарное содержание карбидов титана TiC и тантала TaC, а цифра, стоящая после буквы К, – содержание кобальта. Например, сплав ТТ7К12 содержит 4 % TiC, 3 % TaC, 12 % Со и 81 % WC. В их структуре присутствует твердый раствор (Ti, Ta, W)C и избыток WC. Сплавы этого типа имеют более высокую прочность, чем сплавы второй группы, и лучшую сопротивляемость ударным воздействиям, вибрации и выкрашиванию. Их применяют для более тяжелых условий резания (черновое точение стальных слитков, поковок, литья).

Общим недостатком рассмотренных сплавов помимо высокой хрупкости является повышенная дефицитность исходного вольфрамового сырья – основного компонента, определяющего их повышенные физико-механические характеристики. Поэтому перспективно направление использования безвольфрамовых твердых сплавов. Хорошо себя зарекомендовали сплавы, для которых в качестве основы используется карбид титана, а в качестве связки – никель и молибден. Они маркируются буквами КТС и ТН. Твердые сплавы КТС-1 и КТС-2 содержат 15–17 % Ni и 7–9 % Мо соответственно, остальное – карбид титана. В твердых сплавах типа ТН-20, ТН-25, ТН-30 в качестве связующего металла применяют в основном никель в количестве 16–30 %. Концентрация молибдена составляет 5–9 %, остальное – также карбид титана. Твердость подобных твердых сплавов составляет 87–94 HRA, сплавы имеют высокую износ- и коррозионную стойкость. Их используют для изготовления режущего инструмента и быстроизнашивающихся деталей технологического оборудования.

Особотвердые инструментальные материалы созданы на основе нитрида бора и нитрида кремния. В них нет пластичной метал-

лической связки. Изделия из этих материалов изготавливают либо с помощью взрыва, либо в условиях сверхвысоких давлений и высоких температур. Изделия из нитридов бора и кремния используют в качестве материала инденторов (наконечников) для измерения твердости тугоплавких материалов в интервале температур 700–1800 °С, как абразивный материал и в качестве сырья для изготовления сверхтвердых материалов, применяемых для оснащения режущей части инструментов для обработки закаленных сталей, твердых сплавов, стеклопластиков, цветных металлов. Они обладают высокой твердостью (94–96 HRA), прочностью, износостойкостью, теплопроводностью, высокой стабильностью физических свойств и структуры при повышении температуры до 1000 °С. Их преимуществом является доступность и дешевизна исходного продукта, благодаря чему они используются для замены вольфрамсодержащих твердых сплавов.

Для изготовления доводочных паст, шлифовальных кругов применяют абразивные материалы. Они представляют собой порошки, либо скрепленные связкой, либо нанесенные на гибкую основу – ткань или бумагу. Различают природные и искусственные абразивные материалы. К природным относятся алмазы, гранаты, корунд; к искусственным – искусственные алмазы, гексагональный нитрид бора (эльбор), карборунд.

15.3. СТАЛИ ДЛЯ ИЗМЕРИТЕЛЬНОГО ИНСТРУМЕНТА

Стали этого назначения должны обладать высокой твердостью и износостойкостью, сохранять постоянство формы и размеров в течение длительного срока эксплуатации. Кроме того, от них требуется хорошая обрабатываемость для получения высокого класса чистоты поверхности и малая деформация при термической обработке.

Для измерительного инструмента обычно применяют высокоуглеродистые стали У8 – У12 и низколегированные стали марок Х, ХГС, ХВГ, 9ХС, содержащие около 1 % С и до 1,5 % Cr. Их твердость после термообработки должна быть не менее 60–64 HRC.

После обычной термической обработки в структуре высокоуглеродистых сталей обычно присутствует остаточный аустенит, обуславливающий ее нестабильность. Для обеспечения высокой твердости стали и стабильности размеров инструмента в процессе эксплуатации проводится специальная термическая обработка. Она состоит из закалки в масле, для особо точных инструментов включает дополнительно обработку холодом при температуре –80 °С и длительный (до 30 ч) низкотемпературный отпуск – старение (ageing treatment) при 120–170 °С. Нагрев при более высокой температуре недопустим из-за снижения твердости и износостойкости инструмента. Длительный отпуск предотвращает

процессы старения и распад мартенсита в течение всего периода эксплуатации инструмента.

Для измерительных инструментов большого размера и сложной геометрии используют азотируемые стали типа 38Х2МЮА.

15.4. ШТАМПОВЫЕ СТАЛИ

Штамповые стали (die steel) применяют для изготовления штампов холодного и горячего деформирования, пуансонов, матриц, фильер, пресс-форм для литья под давлением. Химический состав некоторых марок штамповых сталей приведен в табл. 15.3.

Т а б л и ц а 15.3

Химический состав некоторых штамповых сталей, % (ГОСТ 5950–73)*

Марка стали	C	Si	Mn	Cr
<i>Для деформирования в холодном состоянии</i>				
Х6ВФ	1,05–1,15	0,15–0,35	0,15–0,40	5,5–6,5
Х12	2,0–2,20	0,10–0,40	0,15–0,45	11,5–13,0
Х12МФ	1,45–1,65	0,10–0,40	0,15–0,45	11,0–12,5
Х12Ф1	1,25–1,45	0,15–0,35	0,15–0,40	11,0–12,5
Марка стали	W	V	Mo	Ni
Х6ВФ	1,1–1,5	0,5–0,8	–	–
Х12	–	–	–	–
Х12МФ	–	0,15–0,3	0,4–0,6	–
Х12Ф1	–	0,7–0,9	–	–
Марка стали	C	Si	Mn	Cr
<i>Для деформирования в горячем состоянии</i>				
7Х3	0,65–0,75	0,15–0,35	0,15–0,40	3,2–3,8
5ХНМ	0,50–0,60	0,10–0,40	0,50–0,80	0,5–0,8
4ХМФС	0,37–0,45	0,50–0,80	0,50–0,80	1,5–1,8
3Х2В8Ф	0,30–0,40	0,15–0,40	0,15–0,40	2,2–2,7
Марка стали	W	V	Mo	Ni
7Х3	–	–	–	–
5ХНМ	–	–	0,15–0,3	1,4–1,8
4ХМФС	–	0,3–0,5	0,9–1,2	–
3Х2В8Ф	7,5–9,0	0,2–0,5	–	–
* Содержание серы и фосфора должно быть меньше 0,30 % во всех сталях.				

В зависимости от температурных условий эксплуатации различают штамповые стали для деформирования в холодном и горячем состоянии.

Стали для штампов холодного деформирования

Стали этого типа должны обладать высокой твердостью и износостойкостью, высокой прочностью и удовлетворительной вязкостью для работы при ударных нагрузках.

В зависимости от назначения различают три группы штамповых сталей для деформирования в холодном состоянии.

К первой группе относятся стали для вытяжных и вырубных штампов. Основные требования, предъявляемые к этим сталям, – высокая твердость и износостойкость. Для изготовления штампов этого типа применяют углеродистые стали марок У10 – У12 и низколегированные стали Х, ХВГ, ХВСГ. После неполной закалки их отпускают при 150–180 °С на твердость 60 HRC. На поверхности образуется твердый износостойкий слой, а сравнительно вязкая за счет несквозной прокаливаемости сердцевина позволяет работать при умеренных ударных нагрузках.

Стали с повышенным содержанием хрома (6–12 %) (Х6ВФ, Х12, Х12М, Х12Ф1) имеют более высокую износостойкость и глубокую прокаливаемость. Высокая твердость этих сталей достигается благодаря присутствию в структуре большого количества карбидов хрома Cr_7C_3 . Однако повышенное содержание карбидов хрома приводит к росту карбидной неоднородности. Структура и свойства высокохромистых сталей в значительной мере определяются правильным выбором режима термической обработки, особенно температуры закалки. С ее увеличением возрастает концентрация углерода и хрома в аустените, что приводит к повышению твердости мартенсита. Однако при закалке с чрезмерно высокой температуры в структуре увеличивается содержание остаточного аустенита и твердость стали падает (рис. 15.4). После закалки обычно проводят низкий отпуск на твердость 61–63 HRC.

Хорошо зарекомендовали себя стали Х12Ф4М, Х6Ф4М. Молибден и ванадий, дополнительно введенные в состав сталей, способствуют получению мелкозернистой структуры. Износостойкость штампов из стали Х12Ф4М в 1,5–2 раза выше по сравнению с износостойкостью штампов из стали Х12М.

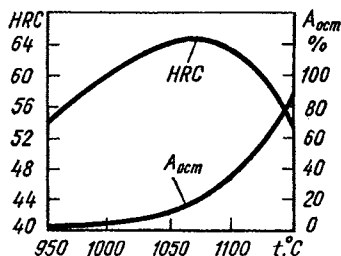


Рис 15.4. Зависимость твердости и количества остаточного аустенита в стали Х12Ф1 от температуры закалки

Вторую группу составляют стали для штампов холодного выдавливания, испытывающие большие удельные давления. Эти стали должны хорошо сопротивляться деформации и иметь высокую прочность. Присутствие в их структуре остаточного аустенита недопустимо. Для этого необходимо проведение высокого отпуска при температуре не ниже 500 °С. Поэтому, хотя эти стали и относятся к сталям для штампов холодного деформирования, они должны иметь довольно высокую теплостойкость. Этим требованиям удовлетворяет сталь 6Х4М2ФС.

К третьей группе относятся стали для высадочных и чеканочных штампов, работающих при высоких ударных нагрузках. Сложность создания таких сталей состоит в том, что для повышения твердости необходимо увеличение содержания углерода, что может приводить к снижению ударной вязкости. Обычно для штампов этого назначения используют сталь 7Х3. Более высокую стойкость показала сталь марки 6Х3ФС.

Стали для штампов горячего деформирования

В еще более тяжелых условиях работают штамповые инструменты для горячего формообразования. Материал штампов соприкасается с горячим металлом и нагревается, причем нагрев чередуется с охлаждением. Эффективность использования таких прогрессивных методов точного формообразования, как горячая объемная штамповка, прессование и литье под давлением, зависит от стойкости инструмента. С расширением номенклатуры обрабатываемых сплавов, увеличением производительности и мощности оборудования формообразующий инструмент испытывает возрастающие нагрузки. Требования к материалу инструмента непрерывно растут.

Материал для горячих штампов должен удовлетворять комплексу требований. К ним в первую очередь относятся высокая прочность (не менее 1000 МПа), необходимая для сохранения формы штампа при высоких удельных давлениях во время деформирования, и высокая теплостойкость, позволяющая сохранить высокие твердость и прочностные свойства при длительном температурном воздействии. Стали должны иметь достаточную вязкость для предупреждения поломок при ударном нагружении. Они должны обладать высоким сопротивлением термической усталости (разгаростойкости), сохраняя способность выдерживать многократные нагревы и охлаждения без образования сетки трещин. Горячештапковые стали должны иметь хорошую окалиностойкость и высокую прокаливаемость для обеспечения необходимых механических свойств по всему сечению, что особенно важно для массивных штампов.

В соответствии с указанными требованиями для штампов горячего формообразования применяют легированные стали, содержащие 0,3–0,6 % С, подвергаемые закалке и отпуску при 550–680 °С с целью получения трооститной и трооститно-сорбитной структуры.

Для молотовых штампов применяют сталь 5ХНМ и ее аналоги: 5ХНВ, 5ХНТ, 5ХГМ. После закалки и отпуска при 550 °С сталь 5ХНМ при комнатной температуре имеет следующие механические свойства: $\sigma_b = 1200\text{--}1300$ МПа, $\delta = 10\text{--}12\%$, $KCU = 0,4$ МДж/м². При нагреве до 500 °С $\sigma_b = 850\text{--}900$ МПа, $\sigma_{0,2} = 600\text{--}650$ МПа. При температурах эксплуатации выше 500 °С стойкость инструмента из стали 5ХНМ резко падает.

Хорошо зарекомендовали себя на автотракторных машиностроительных заводах стали 4ХМФС, 5Х2СФ и 4ХСНМЦР. Внедрение этих сталей взамен 5ХНМ для штамповки углеродистых и низколегированных сталей позволило повысить стойкость инструмента в 2–3 раза. Для изготовления крупногабаритных прессовых и молотовых штампов применяют сталь 5Х2НМФС, обеспечивающую повышение стойкости более чем в 2 раза.

Для пресс-форм литья под давлением и прессования цветных металлов и сплавов до последнего времени использовали сталь 3Х2В8Ф. Ее недостатком является низкая технологичность, что ограничивает возможность ее применения для крупного инструмента. Кроме того, сталь 3Х2В8Ф чувствительна к ударным нагрузкам и содержит значительные количества дорогого и дефицитного вольфрама.

Взамен этой стали предложена сталь марки 3Х2М2Ф, используемая для изготовления пресс-форм литья под давлением медных и алюминиевых сплавов, а также для изготовления пресс-шайб и внутренних втулок контейнеров при прессовании медных сплавов. Применение стали 3Х2М2Ф позволило повысить стойкость инструмента в 1,5–3 раза.

Для изготовления крупного прессового инструмента (пресс-штемпелей, втулок контейнеров и матриц) на заводах цветной металлургии применяют стали 3ХВ4СФ и 4ХСН2МВФ.

Прогресс техники требует расширения рабочего температурного диапазона штамповых сталей. Уже сейчас нужны стали с рабочей температурой 700–800 °С. Обычные жаропрочные сплавы не технологичны, так как плохо обрабатываются резанием. Разработан принципиально новый класс штамповых сталей для горячего формообразования – сталей с регулируемым аустенитным превращением при эксплуатации. Примером такой стали служит 4Х2Н5М3К5Ф, сочетающая технологические преимущества сталей на ферритной основе с высокой эксплуатационной стойкостью,

свойственной жаропрочным аустенитным сталям и сплавам. Внедрение этой стали взамен 3Х2В8Ф при изготовлении матриц для прессования медных сплавов позволило повысить их стойкость в 10 раз.

Для увеличения твердости при высоких температурах используют химико-термическую обработку: азотирование, диффузионное хромирование, борирование. На поверхность гравюры штампа из газовой фазы проводят осаждение карбидов титана, имеющих особо высокую твердость.

Г л а в а 16

КОРРОЗИЯ И КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ

16.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Коррозией* называют разрушение материалов под влиянием окружающей среды в результате ее химического или электрохимического воздействия.

Обычно рассматривают коррозию металлических материалов. Однако это явление характерно не только для металлов и сплавов, аналогичные процессы могут происходить и в неметаллических материалах – пластмассах, керамике. Примером такого коррозионного воздействия может служить износ футеровки плавильных печей под действием жидкого, химически активного шлака.

Ущерб, причиняемый коррозией, может быть прямым и косвенным. Прямой ущерб включает стоимость замены подвергшихся коррозии частей машин, трубопроводов, устройств. Для восстановления пораженных коррозией оборудования и конструкций ежегодно расходуется не менее 10 % продукции мирового металлургического производства.

Косвенный ущерб от коррозии связан с простоем оборудования в результате аварий, ухудшением качества продукции, например в результате ее загрязнения, увеличением расхода топлива, материалов, энергии. Так, при выходе из строя химической аппаратуры не выпускается продукция, отказ в работе двигателя приводит к простоем ценного оборудования, нарушение герметичности газо- и нефтепроводов делает возможной утечку ценного сырья. Если в результате коррозии водопроводной системы прекращается подача воды на металлургический завод, то ремонт водопровода будет стоить во много раз меньше, чем расходы, свя-

* Слово "коррозия" происходит от латинского *corrodere* – разъедать, разрушать.

занные с остановкой завода на несколько часов. В зависимости от страны и климатических условий суммарный ущерб, наносимый коррозией, достигает уровня 3–10 % валового продукта.

Проникновение в результате коррозии газа, нефти и других продуктов в окружающую среду приводит не только к материальным потерям, но и к угрозе жизнеобеспечению человека и природы. Если ущерб от замены и ремонта оборудования можно хотя бы рассчитать, то ущерб окружающей среде не поддается расчету.

В зависимости от свойств окружающей среды и характера ее физико-химического воздействия на материал различают:

1) химическую коррозию, обусловленную воздействием сухих газов, а также жидкостей, не являющихся электролитами (нефть, бензин, фенол);

2) электрохимическую коррозию, обусловленную воздействием жидких электролитов: водных растворов солей, кислот, щелочей, влажного воздуха, грунтовых вод, т. е. растворов, содержащих ионы и являющихся проводниками электричества.

Химическая коррозия. Наиболее распространенным видом химической коррозии является газовая коррозия при высоких температурах – процесс взаимодействия с кислородом или активными газовыми средами (галогены, диоксид серы, сероводород, пары серы, диоксид углерода и т. д.). При газовой коррозии разрушаются такие ответственные узлы и детали, как лопатки газовых турбин, сопла реактивных двигателей, арматура печей.

В производственных условиях чаще всего сталкиваются с окислением металлов, в случае сплавов на основе железа – с образованием окалина. Защитные свойства металлов от окисления обусловлены образованием сплошных оксидных пленок на их поверхности. Для обеспечения сплошности пленок необходимо, чтобы объем оксида $V_{\text{ок}}$ был больше объема металла $V_{\text{мет}}$, из которого он образовался: $V_{\text{ок}}/V_{\text{мет}} > 1$. В противном случае получается прерывистая пленка, не способная эффективно защитить металл от коррозии. Такая пленка характерна для магния ($V_{\text{ок}}/V_{\text{мет}} = 0,79$), что затрудняет защиту сплавов на его основе от коррозии.

Помимо сплошности оксидные пленки должны обладать высокими механическими свойствами, хорошо сцепляться с металлом и иметь достаточную толщину, обеспечивающую высокие защитные характеристики. Этим требованиям удовлетворяет пленка оксида хрома Cr_2O_3 , что обуславливает высокую устойчивость против коррозии сталей и жаростойких сплавов с высоким содержанием хрома.

Электрохимическая коррозия. Электрохимическая коррозия – наиболее распространенный вид коррозии металлов. При электрическом контакте двух металлов или двух различающихся по свойствам

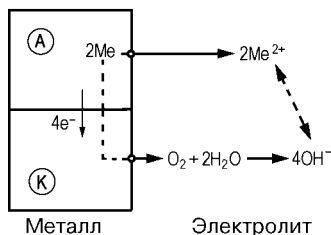


Рис. 16.1. Схема электрохимического коррозионного процесса

фазовых составляющих одного металла, которые обладают разными электродными (электрохимическими) потенциалами, но находятся в одном электролите, образуется гальванический элемент. Поведение металлов или отдельных фаз зависит от значения их электродного потенциала. Металл или фаза, имеющие более отрицательный электродный потенциал (анод), отдают положительно заряженные ионы в раствор и растворяются (рис. 16.1). Избыточные электроны перетекают в металл или фазу, имеющие более высокий электродный потенциал (катод). Катод при этом не разрушается, а электроны из него удаляются во внешнюю среду. Чем ниже электродный потенциал металла или фазы по отношению к стандартному водородному потенциалу, принятому за нулевой уровень*, тем легче металл или фаза отдают ионы в раствор, тем ниже их коррозионная стойкость.

Значения электродного потенциала E_0 некоторых металлов приведены ниже:

Элемент	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Hg	Ag	Au
E_0 , В	-2,36	-1,66	-1,18	-0,76	-0,74	-0,44	-0,28	-0,25	-0,14	-0,13	0	+0,34	+0,79	+0,80	+1,50

Ход электрохимического процесса определяется разностью потенциалов элементов. Для пары Cu – Zn разность потенциалов составляет 1,1 В.

В случае замкнутой цепи медь является катодом, а цинк – анодом, что приводит к его растворению. Если приложить напряжение более 1,1 В, то анод и катод поменяются местами, что приведет к растворению меди и восстановлению металлического цинка.

16.2. ВИДЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

Приведенная схема работы гальванической пары лежит в основе электрохимической коррозии металлов и сплавов. Разные фазовые составляющие, присутствующие в структуре сплава, находясь в электролите, приобретают разные по величине и знаку электродные потенциалы. Чем больше различие в электродных потенциалах отдельных фазовых составляющих, тем активнее будет

* Водородный потенциал может быть практически измерен с помощью водородного электрода, представляющего платиновую проволоку, погруженную в 1 н. раствор HCl и обтекаемую газообразным водородом.

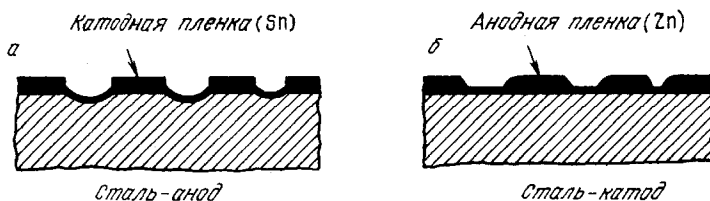


Рис. 16.2. Схема коррозии при катодном (а) и анодном (б) защитном покрытии

протекать коррозионный процесс и коррозионное разрушение сплава. Электрохимическая гетерогенность поверхности металла является причиной коррозии. Более коррозионностойкими являются сплавы со структурой однородного твердого раствора.

Однако даже в случае однородной структуры коррозия может развиваться за счет образования анодных областей из-за наличия межкристаллитной пористости, различия остаточных напряжений в отдельных зернах и других факторов.

Особенно сильно электрохимическая коррозия развивается в случае контакта в конструкции разнородных материалов с разными потенциалами (например, коррозия стальных деталей в контакте с медными или магниевых сплавов в контакте со сталью).

Иллюстрацией могут служить две стальные пластинки, одна из которых покрыта оловом, а другая цинком (рис. 16.2). Нарушение этих пленок приводит к тому, что из-за разности электродных потенциалов железо в пластинке с оловом становится анодом, а в пластинке с цинком, наоборот, катодом. Цинк, разрушаясь, защищает железо от коррозии. Этим объясняется долговечность строительной жести, домашних ведер, оцинкованных кузовных листов и др.

Схемы основных разновидностей электрохимической коррозии приведены на рис. 16.3.

В случае однофазного материала, например чистого металла или однородного твердого раствора, коррозия распространяется равномерно по всей поверхности детали – происходит так называемая общая или равномерная коррозия (рис. 16.3, а). Обработка, ведущая к гомогенизации структуры, делает сплав более устойчивым против электрохимической коррозии. Примером такой обработки является закалка хромоникелевой коррозионностойкой стали или отжиг оловянистых бронз, имеющих после литья неоднородное строение вследствие ликвации. Наоборот, нагрев сплавов, приводящий к распаду пересыщенного твердого раствора и выделению частиц второй фазы, снижает коррозионную стойкость. Разность потенциалов отдельных составляющих микроструктуры способствует электрохимической коррозии.

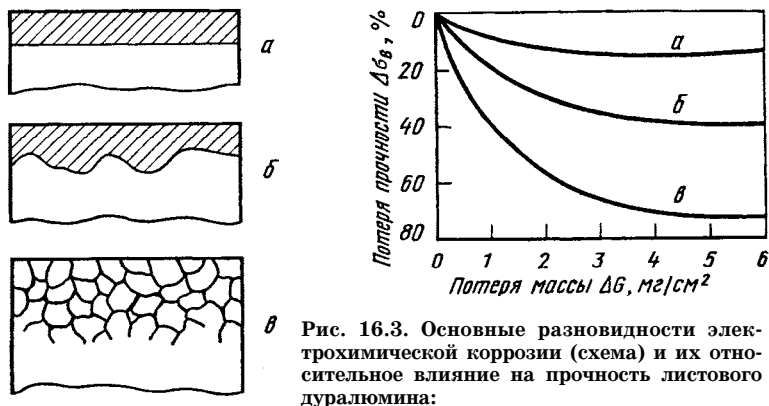


Рис. 16.3. Основные разновидности электрохимической коррозии (схема) и их относительное влияние на прочность листового дуралюмина:

a – равномерная коррозия; *б* – местная коррозия; *в* – межкристаллитная коррозия

В неоднородных металлах коррозия носит местный характер, охватывая отдельные анодные участки их поверхности с низким значением электродного потенциала (рис. 16.3, *б*). К местной коррозии относятся питтинг, или точечная коррозия, пятнистая и язвенная ее разновидности. Очаги местной коррозии являются концентраторами напряжений.

Анодными участками могут быть границы зерен и фаз, в то время как зерна сами по себе являются катодами. В этом случае развивается наиболее опасный вид коррозии – межкристаллитная коррозия (МКК). Она почти незаметна с поверхности и распространяется в глубь металла по границам зерен (рис. 16.3, *в*). В результате межкристаллитной коррозии нарушается связь между зернами, при постукивании по металлу пропадает характерный металлический звук, и после приложения нагрузки металл легко разрушается.

Межкристаллитная коррозия высокохромистой стали обусловлена выделением при повышенных температурах по границам зерен карбидов типа Cr_{23}C_6 . Эти карбиды образуются в результате диффузии углерода из всего объема зерна, а хрома – только с приграничных областей (рис. 16.4). Углерод перемещается по межзольному механизму диффузии (по механизму внедрения), который по сравнению с перемещением атомов по механизму замещения характеризуется высокой подвижностью. Это приводит к снижению содержания хрома в приграничных областях ниже его критической концентрации 12–14 % и скачкообразному падению электродного потенциала с +0,2 до –0,6 В (рис. 16.5). Границы зерен становятся анодом по отношению к металлу внутри зерен.

Рис. 16.4. Схема формирования межкристаллитной коррозии высокохромистой стали (стрелками указаны зоны диффузии хрома и углерода):

1 – распределение хрома в граничной области; 2 – граница зерен; А – анодная зона; К – катодная зона

Эффективным средством, подавляющим межкристаллитную коррозию, является максимальное снижение содержания углерода и введение в сталь таких сильных карбидообразующих элементов, как титан или ниобий, обладающих большим сродством к углероду, чем хром.

При одновременном действии коррозионной среды и нагрузки или остаточных напряжений возникает коррозия под напряжением, проявляющаяся в виде коррозионного растрескивания или сетки трещин. Места концентрации напряжений имеют более низкий электродный потенциал и приобретают характер анодных участков.

Из жизненных ситуаций известно, что в поврежденных местах кузовов автомобилей, а также в местах деформаций, обведенных пунктиром на рис. 16.6, продукты коррозии появляются чаще всего. Высокие остаточные напряжения являются причиной ускоренной коррозии сварных швов, околосварной зоны, болтовых, заклепочных и других соединений.

Большое влияние на процесс коррозии в водных средах оказывает растворенный в жидкости кислород. При достаточном содержании кислорода на поверхности образуется защитная оксидная пленка, повышающая электродный потенциал металла. Наиболее опасные анодные зоны создаются в местах плохой аэрации, где затруднен доступ кислорода из воздуха. Хорошо известно, что та часть стальной плиты, которая находилась под слоем песка, корродирует в большей степени по

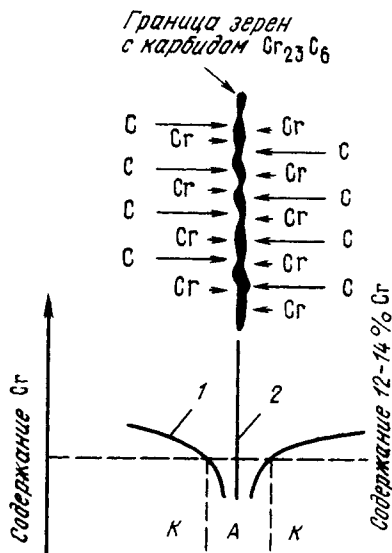
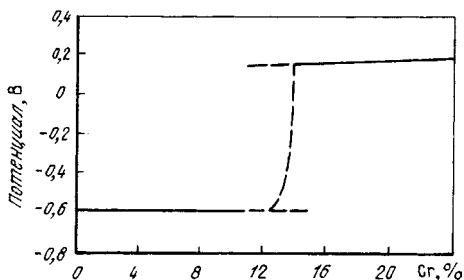


Рис. 16.5. Влияние содержания хрома на изменение электрохимического потенциала стали



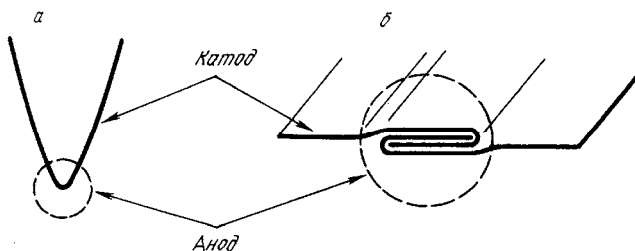


Рис. 16.6. Коррозионные пары, образовавшиеся в результате деформации:

a – согнутый пруток; *б* – соединение листов

сравнению с той частью, которая оставалась под непосредственным влиянием атмосферы. Стальные гвозди в старых деревянных конструкциях разрушаются гораздо быстрее, чем их головки, расположенные снаружи. Аналогичное явление наблюдается в щелях замкнутых профилей (пример – пороги автомобилей), на стыке листов, на резьбовой поверхности в болтовых соединениях, на грязной поверхности и т. д. Примеры таких случаев представлены на рис. 16.7, а в табл. 16.1 представлены некоторые группы коррозионных пар.

Внутренние напряжения сами по себе трудно обвинить в появлении коррозии. Интенсифицируя это явление, они становятся инициаторами анодного процесса. Неоднородность внутренней структуры материала способствует коррозии. Коррозионные явления усиливаются при наложении анодной напряженности на структурную.

Состав атмосферы также оказывает влияние на коррозию сплавов. В городах, где воздух загрязнен промышленными газами, коррозия проявляется значительно сильнее, чем в сельской местности. Для стальных деталей особенно вредными являются сернистый газ SO_2 , сероводород H_2S , хлор Cl_2 и хлороводород HCl .

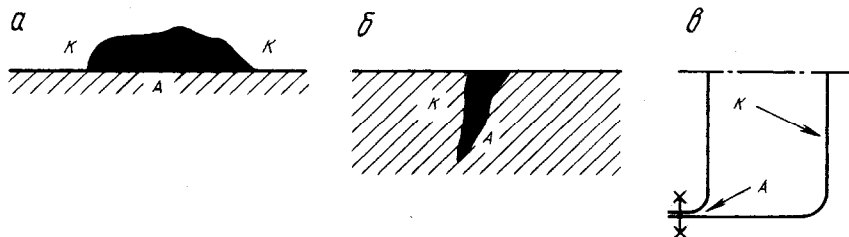


Рис. 16.7. Коррозионные пары, образовавшиеся при загрязнении поверхности стального листа (*a*), в устье трещины (*б*), в щели замкнутого профиля (*в*)

Примеры коррозионных пар

Группа коррозионных пар	Коррозионная пара	Анод	Катод
Коррозионные пары из двух различных материалов	Fe–Zn	Zn	Fe
	Fe–Sn	Fe	Sn
	Fe–H ₂	Fe	H ₂
	Cu–H ₂	H ₂	Cu
	Перлит	Феррит	Цементит
	Cu–Al	Al	Cu
Структурные или напряженные коррозионные пары	Границы зерен	Область с большей внутренней энергией	Область с меньшей внутренней энергией
		Границы зерен	Тело зерна
	Мелкие и крупные зерна	Мелкие зерна	Крупные зерна
	Дефекты структуры	Дефекты	Структура без дефектов
	Деформированные детали	Зона деформации	Недеформированная зона
	Напряженные болтовые, клепаные, сварные соединения	Напряженные зоны	Зоны, свободные от напряжений или с меньшими напряжениями
Концентрационные коррозионные пары	Различная концентрация электролита	Зона с меньшей концентрацией реагента	Зона с большей концентрацией реагента
		Электролит с меньшей концентрацией	Электролит с большей концентрацией
	Разная концентрация кислорода (доступ воздуха)	Меньшая концентрация кислорода – затруднен доступ воздуха	Большая концентрация кислорода – облегчен доступ воздуха
	Загрязненная поверхность	Загрязненные или окисленные области	Участки чистой поверхности

Хлористый водород также опасен для алюминиевых и магниевых сплавов. Для медных сплавов характерна повышенная коррозия в атмосфере аммиака NH₃.

По повышению коррозионной агрессивности различные виды атмосфер могут быть расположены в следующий ряд: сухая

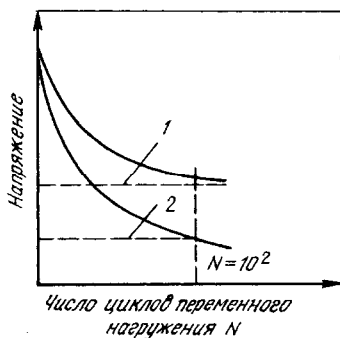


Рис. 16.8. Диаграммы усталости:

1 – предел усталости (истинный); 2 – предел коррозионной усталости (условный при $N = 10^7$)

континентальная, морская чистая, морская индустриальная, индустриальная, индустриальная сильно загрязненная.

Коррозионная усталость – это процесс постепенного накопления повреждений материала под действием переменных напряжений и коррозии

онно-активных сред. Образование и развитие усталостных трещин сопровождается проникновением коррозионной среды в эти трещины и облегчает разрушение. Этому виду разрушения подвержены практически любые конструкционные материалы на основе железа, алюминия, титана, меди и других металлов. Особая опасность коррозионно-усталостного разрушения состоит в том, что оно может проходить практически в любых, в том числе таких слабых коррозионных средах, как влажный воздух, газы, влажные машинные масла и др. Поэтому коррозионная усталость металлов и сплавов наблюдается во всех отраслях техники, прежде всего в энергетической, нефтегазодобывающей, горнорудной промышленности, в морском, наземном и воздушном транспорте.

При коррозионно-усталостном нагружении разрушение может произойти при напряжениях, значительно меньших обычного предела усталости (рис. 16.8). При этом кривая коррозионной усталости стремится к оси абсцисс, а величина условного предела усталости приближается к нулевому значению. Объясняется это тем, что даже при минимальных напряжениях или их отсутствии недостаточно защищенный металл разрушится только от коррозии. Прогрессирующий рост трещин усталости обусловлен с одной стороны низким значением электродного потенциала в месте концентрации напряжений, а с другой – легким разрушением защитной оксидной пленки в устье трещины при переменном нагружении.

16.3. ОЦЕНКА КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ

Для характеристики коррозионных свойств материалов обычно проводят их испытания на стойкость против общей коррозии, межкристаллитной коррозии и коррозионного растрескивания.

Испытания на общую коррозию проводят на образцах с большим отношением поверхности к объему. Коррозионную среду выбирают с учетом условий эксплуатации материала. Испытания проводят в жидкости при постоянном или многократно повторяемом

Т а б л и ц а 16.2

Пятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов

Балл	Скорость коррозии $V_{кор}$, мм/год	Категория стойкости
1	Не более 0,10	Сильнстойкие
2	0,10–1,00	Стойкие
3	1,10–3,00	Пониженнстойкие
4	3,10–10,0	Малостойкие
5	Более 10,0	Нестойкие

переменном нагружении образцов, в кипящем соляном растворе, в парах или окружающей атмосфере.

В России, США и Германии применяют пятибалльную систему оценки общей коррозии (табл. 16.2). Критерием коррозионной стойкости является скорость коррозии ($V_{кор}$, мм/год).

Кроме глубины проникновения, оценку коррозионной стойкости можно проводить по десятибалльной шкале потери массы образца за определенный период времени на единицу площади K , г/(м² · ч) (табл. 16.3).

Пересчет обоих показателей проводят по формуле $V_{кор} = 8,76K/\gamma$, где $V_{кор}$ – скорость коррозии, мм/год; γ – плотность, г/см³; K – скорость коррозии, г/(м² · ч).

Для оценки коррозионной стойкости полимерных материалов применяют трехбалльную шкалу по относительному изменению прочностных и деформационных свойств, а также изменению массы при воздействии среды (табл. 16.4).

Испытания на межкристаллитную коррозию (ГОСТ 6032–84). Основной причиной межкристаллитной коррозии коррозионно-стойких материалов является нагрев при обработке давлением или сварке, приводящий к электрохимической гетерогенности между приграничными участками и объемом зерен.

Температурно-временная область выделения по границам зерен коррозионнстойких сталей карбидов хрома приведена на рис. 16.9. Внутри нее находится область сенсibilизации – повышенной чувствительности к межкристаллитной коррозии. Склонность к межкристаллитной коррозии

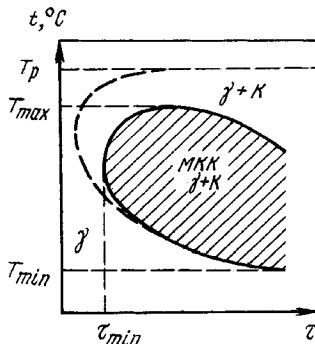


Рис. 16.9. Температурно-временная область склонности коррозионнстойкой аустенитной стали к межкристаллитной коррозии (МКК), связанной с обеднением границ зерен по хрому

T_p – температура растворения карбидов; γ – аустенит; K – карбиды

Десятибалльная шкала коррозионной

Балл коррозионной стойкости	Категория стойкости	Потеря массы K ,		
		Черные металлы	Медь и сплавы	
1	Совершенно стойкие	$< 0,009$	$< 0,001$	
2	Весьма стойкие	$0,0009-0,0045$	$0,001-0,0051$	
3	То же	$(> 0,0045)-0,009$	$(> 0,0051)-0,01$	
4	Стойкие	$0,009-0,045$	$0,01-0,051$	
5	То же	$(> 0,045)-0,09$	$(> 0,051)-0,1$	
6	Пониженно стойкие	$(> 0,09)-0,45$	$(> 0,1)-0,5$	
7	То же	$(> 0,45)-0,9$	$(> 0,5)-1,02$	
8	Малостойкие	$(> 0,9)-4,5$	$(> 1,02)-5,1$	
9	То же	$(> 4,5)-9,1$	$(> 5,1)-10,2$	

проявляется в температурном интервале $T_{\max}-T_{\min}$ за минимальное время $\tau_{\min}$, в течение которого происходит сенсibilизация.

При испытаниях на МКК хромистые стали подвергают провоцирующему нагреву при температуре 1100°C в течение 30 ч, а хромоникелевые аустенитные – при температуре около 700°C в течение до 60 ч. После нагрева образцы выдерживают в течение длительного времени в кипящем водном растворе серной или азотной кислоты. Выбор длительности выдержки и вида коррозионной среды зависит от конкретной марки стали и ее назначения.

Т а б л и ц а 16.4

Трехбалльная система оценок химической стойкости полимерных материалов

Тип пластмассы	Изменение механических показателей			Изменение массы (за 42 сут)		
	Оценка стойкости	Изменение прочност- ных свойств, %	Изменение деформа- ционных свойств, %	Оценка стойкости	Увеличе- ние массы, %	Уменьше- ние массы, %
Термопласты	1	< 10	< 10	1	< 5	< 3
	2	$(> 10)-15$	$(> 10)-20$	2	$(> 5)-15$	$(> 3)-20$
	3	> 15	> 20	3	> 15	> 20
Реактопласты	1	< 15	–	1	< 5	< 5
	2	$(> 15)-25$	–	2	$(> 5)-8$	$(> 5)-8$
	3	> 25	–	3	> 8	> 8

стойкости материалов

г / (м ² ·ч)			
Никель и сплавы	Свинец и сплавы	Алюминий и сплавы	Магний и сплавы
< 0,001	< 0,0012	< 0,0003	< 0,0002
0,001–0,005	0,0012–0,0065	0,0003–0,00115	0,0002–0,001
(> 0,005)–0,01	(> 0,0065)–0,012	(> 0,0015)–0,003	(> 0,001)–0,002
0,01–0,05	0,012–0,065	0,003–0,015	0,002–0,01
(> 0,05)–0,1	(> 0,065)–0,12	(> 0,015)–0,03	(> 0,01)–0,02
(> 0,1)–0,5	(> 0,12)–0,065	(> 0,031)–0,154	(> 0,02)–0,1
(> 0,05)–0,1	(> 0,065)–0,12	(> 0,015)–0,03	(> 0,01)–0,02
(> 1,0)–5,0	(> 1,2)–6,5	(> 0,31)–1,54	(> 0,2)–1,0
(> 5,0)–10,0	(> 6,5)–12,0	(> 1,54)–3,1	(> 1,0)–2,0

Для контроля склонности к МКК образцы либо изгибают на оправке на угол 90°, либо подвергают травлению специальными реактивами и металлографическому исследованию. Отсутствие трещин на поверхности образца свидетельствует о его стойкости к МКК.

На рис. 16.10 приведены микроструктуры стали 08Х18Н10 после испытаний на межкристаллитную коррозию в разных средах.

Испытания на коррозионное растрескивание. Этот вид испытаний проводят при нагружении образца в коррозионной среде,

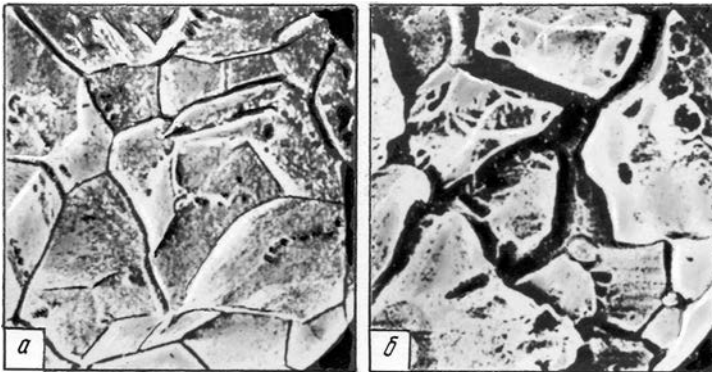


Рис. 16.10. Микроструктура стали 08Х18Н10 после закалки с 1050 °С в воде и отпуска при 700 °С:

a – межкристаллитная коррозия при испытании в растворе 25 %-й HNO_3 + 40 г/л Cr^{6+} , время 200 ч; *б* – то же в растворе кипящей 65 %-й HNO_3 + Cr^{6+} . $\times 500$



Рис. 16.11. Испытание на коррозионное растрескивание в трубине (а) и на кольцах (б) с клином для определения времени до образования коррозионных трещин

соответствующей служебным условиям эксплуатации детали. Среда не должна вызывать общей коррозии и оказывать воздействие на ненагруженные образцы металла. Для аустенитных хромоникелевых сталей примером такой среды может служить кипящий раствор смеси солей $MgCl_2$, $NaCl$ и $NaNO_3$. Агрессивность сред должна быть не меньше той, в которой должны служить испытываемые материалы.

Испытания на коррозионное растрескивание могут проводиться либо в условиях, вызывающих разрушение материалов (испытания на растяжение, на вязкость разрушения и усталость), либо путем определения времени появления первой трещины. Последний вид испытаний состоит в фиксации нагруженных образцов в специальных приспособлениях или с помощью создания напряжений клином в разрезанных кольцах (рис. 16.11). Время до появления трещин характеризует стойкость материалов против коррозионного растрескивания.

16.4. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Многообразие процессов электрохимической коррозии и условий ее проявления обусловили широкий диапазон способов защиты от этого явления. Многое зависит от конструкции изделия. Конструктор-проектировщик первым должен предусмотреть защиту от коррозии. Он должен рационально подобрать материалы и так спроектировать конструкцию, чтобы максимально ограничить влияние неизбежных анодных областей и появление таких областей в ходе эксплуатации.

Методы защиты от коррозии можно объединить в следующие группы:

- 1) нанесение защитных покрытий и пленок;
- 2) изменение электрохимического потенциала защищаемого материала по отношению к среде на границе фаз;

3) модификация коррозионной среды.

Борьба с коррозией с применением защитных покрытий является наиболее распространенным способом. Его эффективность зависит не только от выбора подходящего покрытия, но и от соответствующей обработки поверхности материала. Она должна быть очищена от органических загрязнений, таких как масла и смазки, а также ржавчины, окалины и т. п. В связи с этим подготовка поверхности состоит в мытье и обезжиривании, а также механической очистке шлифованием, полированием, очистке щетками или дробеструйной обработке. Чистую поверхность металла получают также химическим или электролитическим травлением в растворах кислот.

В качестве защитных применяют металлические и неметаллические покрытия.

Металлические покрытия могут быть выполнены из металла более или менее благородного, чем подложка. В связи с этим они делятся на две группы: катодные и анодные покрытия.

К катодным покрытиям относятся те покрытия, электрохимический потенциал которых в данных условиях больший, чем у защищаемого металла. На алюминий почти всегда наносят катодные покрытия. Покрытия из благородных металлов на стали имеют такой же характер. Катодные покрытия защищают металл только благодаря его изоляции от атакующей среды. Поэтому свою роль они выполняют только при наличии полной сплошности. Если в катодном покрытии образуется щель, то в условиях коррозии она становится катодом, а открытая часть защищаемого металла – анодным элементом. Анодная поверхность при этом значительно меньше, чем катодная. Электрохимическое разрушение металла концентрируется на небольшой поверхности. Учитывая опасности, кроющиеся в возможных несплошностях катодных покрытий, их делают сравнительно большой толщины.

Схематически этот вид разрушения показан на рис. 16.2, а.

Анодные покрытия – это покрытия, выполненные из металла, у которого электродный потенциал меньше, чем у защищаемого металла. Для железа, работающего в малоокислых или нейтральных растворах, анодными покрытиями являются цинк, алюминий. Защитные свойства анодных покрытий состоят не только в механической изоляции металла от коррозионной среды. Они заключаются еще и в электрохимическом воздействии. В случае нарушения покрытия и образования коррозионного элемента, защищаемый металл, являющийся катодом, не разрушается. Небольшие несплошности в анодных покрытиях не опасны (рис. 16.2, б).

Металлические покрытия наносят электроосаждением, погружением в расплавленные металлы, металлизацией напылением, химическим осаждением солей, диффузией и т. д. В последнее время все большее распространение получает нанесение покрытий в вакууме. В этом случае покрытия получают испарением металлов в вакууме с последующей конденсацией паров на защищаемой поверхности. Этим способом производят алюминирование, кадмирование и цинкование в вакууме стальных деталей.

Неметаллические покрытия применяются в случае возникновения химической реакции металла в соответствующих средах. К ним, в частности, относят оксидные алюминиевые покрытия, полученные в ходе специального электролитического процесса. Фосфатные покрытия применяются в большинстве случаев с дополнительными защитными средами, как, например, краски, лаки и т. п. Фосфатирование стали состоит в погружении изделия в разбавленный раствор фосфорной кислоты и кислых фосфатов цинка или магния. В результате реакции образуется нерастворимый фосфат железа, который в ходе процесса плотно покрывает поверхность металла. К этой же группе относят керамические покрытия и стекловидные эмали. Эти покрытия достаточно стойки к воздействию минеральных и органических кислот. Их недостатком является повышенная хрупкость и низкая стойкость в условиях резких перепадов температуры.

К органическим покрытиям относятся разнообразные лакокрасочные материалы.

Знание механизма коррозии позволило создать методы коррозионной защиты путем наложения на металл такого потенциала, при котором он становится термодинамически устойчивым. К таким методам относятся катодная защита и уменьшение агрессивности среды, окружающей металлоконструкцию.

Катодная защита состоит в присоединении к защищаемой конструкции анода протектора с более отрицательным электрохимическим потенциалом. Протектор (от лат. “protector” – покровитель, защитник) и служит таким анодом, препятствующим разрушению защищаемого сплава; сам протектор при коррозии постепенно разрушается.

Протектором может являться любой металл, имеющий по отношению к данному сплаву более отрицательный потенциал. Однако разница в потенциалах не должна быть слишком большой, чтобы при электрохимическом процессе не происходило быстрого разрушения протектора.

Протекторы представляют собой обычно небольшие пластинки, присоединяемые к защищаемой детали заклепками или болтами. Катодную или протекторную защиту широко применяют при защите от морской и подземной коррозии металлоконструкций,

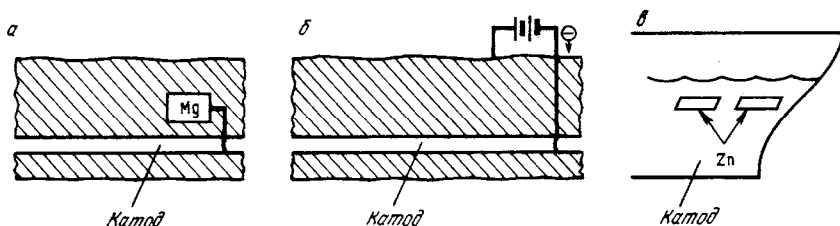


Рис. 16.12. Примеры катодной защиты стали:

a – катод – сталь, анод – Zn или Mg; *б* – защита присоединением к источнику постоянного тока; *в* – протекторная защита корпуса корабля

коммуникаций, трубопроводов, сосудов и т. д. В качестве анодов-протекторов для защиты стальных изделий обычно применяют сплавы магния или цинка. Защита может также осуществляться присоединением защищаемого металла к отрицательному полюсу постоянного тока. На рис. 16.12 приведены примеры катодной защиты.

Для уменьшения агрессивности окружающей среды в нее вводят добавки, называемые *ингибиторами коррозии*, которые или способствуют пассивации металла, или значительно снижают скорость коррозии металлов. Условием использования ингибиторов является эксплуатация изделия в замкнутой среде постоянного состава.

Различают анодные и катодные ингибиторы. В качестве анодных ингибиторов коррозии используют различные вещества, образующие нерастворимые соединения на анодных участках. Одним из таких пассиваторов является хромпик $K_2Cr_2O_7$, вводимый в количестве 2–3 г/л в раствор охлаждающей жидкости.

Катодные ингибиторы тормозят катодный процесс. К их числу относятся различные травильные присадки, добавляемые в количестве 1–2 % в кислоты для снятия окалины без разрушения основного металла.

Летучие ингибиторы, такие как нитрат натрия $NaNO_2$, применяют для пропитки бумаги, в которую заворачивают детали, подлежащие хранению или транспортировке. Испаряясь, они насыщают окружающее детали пространство, создавая защитную газовую среду. Летучие ингибиторы отличаются высокой эффективностью. Стальные изделия, завернутые в бумагу, обработанную $NaNO_2$, в условиях относительной влажности 85 % не ржавеют в течение 5 лет. Преимуществом летучих ингибиторов является отказ от применения защитных покрытий, удобство расконсервации и постоянная готовность деталей к немедленному использованию без дополнительной обработки.

16.5. КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ СТАЛИ

Для защиты от коррозии широко применяется явление пассивации. Пассивность – это состояние повышенной коррозионной устойчивости металлов и сплавов, вызванное преимущественным торможением анодных процессов. Пассивное состояние возникает при образовании тонких прочных и непрерывных оксидных пленок, равномерно покрывающих поверхность материала.

Переход от активного состояния к пассивному связан с ростом электродного потенциала.

Устойчивость против коррозии повышается при введении в состав стали хрома, алюминия, кремния. Эти элементы образуют непрерывную прочную оксидную пленку и повышают электродный потенциал, т. е. увеличивают электроположительность стали. Алюминий и кремний повышают хрупкость стали и применяются реже хрома. Тамман предположил, что молярное содержание хрома в стали должно составлять $1/8$ или быть кратным этой величине. Для хрома в сплавах с железом это соответствует 11,7 % (мас.). Из рис. 16.7 следует, что при содержании хрома более 12 % сталь резко изменяет электродный потенциал с электроотрицательного ($-0,6$ В) на электроположительный ($+0,2$ В). На поверхности образуется защитная плотная пленка оксида Cr_2O_3 .

Сталь, содержащая 12–14 % Cr, устойчива против коррозии в атмосфере, морской воде, ряде кислот, щелочей и солей. Кроме хрома, в состав коррозионностойких сталей вводят также другие элементы – чаще никель. С ростом содержания хрома коррозионная стойкость стали растет.

Коррозионностойкие стали (corrosion-resistant steel) обычно делят на хромистые ферритные, содержащие 12–25 % Cr и 0,07–0,2 % C и хромистые мартенситные, содержащие 12–18 % Cr и 0,15–1,2 % C, а также аустенитные стали, содержащие 12–18 % Cr, 8–30 % Ni и 0,02–0,25 % C.

Хромистые стали после охлаждения на воздухе имеют ферритную, мартенситно-ферритную (с содержанием феррита более 10 %) и мартенситную структуру. Они коррозионностойки при температуре до 300°C в водопроводной воде, влажной атмосфере, растворах азотной кислоты и многих органических кислотах. В морской воде хромистые стали подвержены коррозионному растрескиванию под напряжением. Марки, химический состав и свойства хромистых сталей приведены в табл. 16.5.

Хромистые стали при нагреве и охлаждении претерпевают фазовое ($\gamma \leftrightarrow \alpha$)-превращение, что позволяет их упрочнять, не теряя коррозионной стойкости. Прочность после закалки возрастает

Таблица 16.5

Свойства хромистых коррозионностойких сталей (ГОСТ 5632–81)

Сталь	Класс	Массовая доля элементов, %		Термическая обработка					
		С	Cr	Отжиг		Закалка и вы- сокий отпуск		Закалка и низ- кий отпуск	
				σ_B , МПа	δ , %	σ_B , МПа	δ , %	σ_B , МПа	δ , %
08X13	Ферритный	< 0,08	12–14	400	20	500	30	–	–
12X13	Ферритно- мартенситный	0,09–0,15	12–14	400	20	600	20	–	–
20X13	Мартенситный	0,16–0,25	12–14	500	20	660	16	–	–
30X13	То же	0,26–0,35	12–14	500	15	700	12	1600	3
40X13	"	0,36–0,45	12–14	600	15	800	9	1680	3

с увеличением содержания углерода. Отпуск не приводит к существенному обеднению твердого раствора хромом, и коррозионная стойкость сохраняется на высоком уровне.

Термическая обработка мартенситных сталей, например 20X13, 30X13, состоит из закалки от температуры 1000 °С в масле и низкого отпуска при температурах 200–300 °С. После такой обработки стали имеют структуру отпущенного мартенсита. Из них изготавливают режущий, формовочный, измерительный и хирургический инструмент, пружины, а также предметы домашнего обихода.

Для изготовления подшипников, втулок, ножей и других деталей, работающих на износ в агрессивных средах, применяют сталь 95X18. После закалки с 1000–1050 °С в масле и отпуска при 200–300 °С сталь имеет высокую твердость – не менее 55 HRC.

Мартенситно-ферритные стали закалывают с температуры 1000 °С и подвергают высокому отпуску (600–700 °С) для получения сорбитной структуры. В отожженном состоянии эти стали пластичны, имеют повышенную ударную вязкость и могут подвергаться не только горячей, но и холодной обработке давлением. Они применяются для изготовления деталей с повышенной пластичностью, подвергающихся ударным нагрузкам, работающих в слабоагрессивных средах. К таким деталям относятся клапаны гидравлических прессов, мешалки, валы и шнеки в пищевой промышленности.

Ферритные стали подвергают отжигу при температуре 700–800 °С для получения однородного твердого раствора и увеличения коррозионной стойкости. Из сталей марок 08X13, 12X17, 15X25T, 15X28 изготавливают оборудование и оснастку предприятий пищевой и легкой промышленности, трубы теплообменной аппара-

туры, работающие в агрессивных средах. Сварке ферритные стали подвергают редко, поскольку она приводит к росту зерна и снижению коррозионной стойкости.

Аустенитные хромоникелевые стали впервые были разработаны в 1910 г. немецким инженером Штраусом, работавшим на заводах фирмы Крупп. Хромоникелевые коррозионностойкие стали после охлаждения на воздухе имеют аустенитную, аустенитно-мартенситную и аустенитно-ферритную (феррита более 10 %) структуру. Широко применяемые стали типа 12X18H10T, 12X18H9, 04X18H10, 03X18H12, 17X18H9 обычно содержат 18 % Cr и 9–12 % Ni. Они имеют более высокую коррозионную стойкость по сравнению с хромистыми сталями и в отличие от хромистых сталей сохраняют ее при нагреве. Термообработка этих сталей заключается в закалке от температуры около 1100 °C в воде без отпуска. Высокая температура при закалке необходима для растворения карбидов и получения структуры однородного аустенита. После закалки стали имеют следующие основные свойства: чисто аустенитную структуру, низкую твердость, высокую пластичность; они немагнитны, хорошо деформируются и свариваются. Высокая технологичность сталей позволяет широко использовать их в качестве конструкционного материала.

При медленном охлаждении хромоникелевые стали приобретают многофазную структуру, в которой кроме аустенита присутствует небольшое количество феррита и карбидов. Такая структура отрицательно сказывается на коррозионной стойкости и пластичности. Закалка стали из однофазной аустенитной области от температуры ≈ 1050 °C в воде фиксирует ту структуру, которая была при нагреве, а избыточные фазы не успевают выделиться.

Состояние однофазного аустенита с сохранением всего хрома в твердом растворе обеспечивает сталям максимальную коррозионную стойкость. Пластичность на уровне $\delta = 35\text{--}40$ % позволяет подвергать их холодной пластической деформации с наклепом и повышением прочности при сохранении коррозионной стойкости почти на прежнем уровне.

Состав и свойства наиболее часто встречающихся марок этих сталей приведены в табл. 16.6 и на рис. 16.13.

Учитывая невысокую прочность и высокую пластичность таких сталей, их подвергают холодной деформации с наклепом, после чего прочность повышается.

Содержание углерода в коррозионностойких аустенитных сталях ограничено, и желательно, чтобы оно было ниже предела растворимости углерода в легированном никелем аустените при 20 °C, составляющего 0,04 %. Присутствие в стали более высоких концентраций углерода может приводить к образованию карбидов хрома

Таблица 16.6

**Состав и свойства закаленных коррозионностойких сталей
аустенитного класса (ГОСТ 5632–81)**

Сталь	Массовая доля элементов, %						Механические свойства	
	C	Cr	Ni	Mn	Ti	Прочие	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	δ , %
04X18H10	< 0,04	17–19	9–11	–	–	–	500	45
08X18H10	< 0,08	17–19	9–11	–	–	–	520	45
12X18H10T	< 0,12	17–19	9–11	–	0,7	–	520	40
17X18H9	0,13–0,21	17–19	8–10	–	–	–	600	35
10X17H13M2T	< 0,1	16–18	12–14	–	0,3–0,6	1,8–2,5 Мо	520	40
10X14Г14Н4Т	< 0,1	13–15	2,8–4,5	13–15	0,6	–	650	35
12X17Г9АН4	< 0,12	16–18	3,5–4,5	8–10,5	–	0,15–0,25 N	700	40

типа Cr_{23}C_6 , вследствие чего твердый раствор обедняется хромом и создается двухфазная структура. При этом снижается коррозионная стойкость стали. Для предотвращения образования карбидов хрома, особенно при технологических нагревах, связанных с проведением операций сварки или пайки и опасностью возникновения межкристаллитной коррозии, в сталь вводят дополнительно титан, ниобий или тантал. Эти элементы связывают углерод в карбиды типа TiC , NbC , TaC , оставляя хром в твердом растворе. Необходимое количество титана для введения в сталь определяют по формуле, $\text{Ti} = (\text{C} - 0,02) \cdot 5$, где C – содержание углерода в стали.

Стали, не склонные к межкристаллитной коррозии, называют стабилизированными. Эффект стабилизации может быть достигнут, помимо введения сильных карбидообразующих элементов, снижением содержания углерода ниже 0,04 %.

Пассивации $\text{Cr} - \text{Ni}$ аустенитных сталей способствует введение 0,5–1,5 % Мо. Введение таких количеств молибдена в сталь 12X18H10T уменьшает плотность критического тока пассивации в 10 раз. Аустенитные стали с молибденом не подвержены точечной коррозии в морской воде.

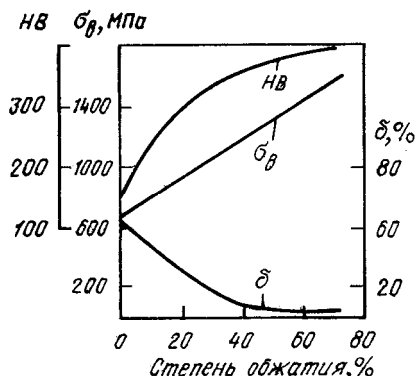


Рис. 16.13. Влияние пластической деформации на механические свойства стали 12X18H10T

В пищевой промышленности хромоникелевые коррозионно-стойкие стали применяют в изделиях, контактирующих с агрессивными пищевыми средами (емкости, трубопроводы и т. д.).

В холодильной и криогенной технике они используются для изготовления сосудов для хранения жидких газов, корпусов, адсорберов ацетилена, деталей центробежных машин.

Хромоникелевые коррозионно-стойкие стали содержат дефицитный и дорогостоящий никель и поэтому имеют высокую стоимость. В ряде случаев применяют более дешевые стали, в которых весь никель или часть его заменены марганцем. До температур -196°C и в слабоагрессивных пищевых средах вместо стали 12Х18Н10Т может быть использована сталь 10Х14Г14Н4Т.

Также в целях экономии никеля промышленность выпускает двухслойные стали, в которых в основном слое использованы низколегированные или углеродистые стали, а в плакирующем слое – хромоникелевые коррозионно-стойкие стали и цветные металлы.

С помощью атомов внедрения (углерода и азота), располагающихся в междоузлиях решетки, можно существенно увеличить прочностные свойства аустенитных сталей. Учитывая отрицательное влияние углерода на коррозионную стойкость, увеличение его содержания нецелесообразно. В отожженном и закаленном состояниях концентрация азота в хромоникелевых аустенитных сталях может быть доведена до 0,40 %, а при выплавке стали под давлением – до 1,0 %. При этом предел текучести при комнатной температуре может возрасти до 500 МПа, а временное сопротивление – до 1000 МПа. Азот повышает стабильность аустенита, поэтому для повышения коррозионной стойкости можно использовать более высокие концентрации хрома и молибдена, не увеличивая склонность стали к выделению интерметаллидных фаз. Примером может служить сталь 03Х20Н16АГ6, используемая в криогенной технике.

16.6. КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ СПЛАВЫ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Различают две группы коррозионно-стойких цветных металлов:

- не пассивирующиеся металлы с высоким электродным потенциалом (Au, Pt, Ag, Cu и сплавы на их основе);
- пассивирующиеся металлы, образующие на поверхности плотные защитные пленки оксидов (Ti, Al, Cr).

Золото, платина, серебро коррозионно-стойки практически в любых средах, кроме некоторых концентрированных кислот. Медь сохраняет коррозионную стойкость во влажной атмосфере, морской воде и многих органических кислотах. Для подавления склонности латуней к коррозионному растрескиванию во влажной атмосфере проводят отжиг для снятия внутренних напряжений.

Токсичность ионов меди, образующихся в электролите в результате ее электрохимического растворения, ограничивает применение медных сплавов в пищевой промышленности.

Пассивирующиеся металлы характеризуются высокой коррозионной стойкостью в сухой и влажной воздушной среде, в органических и неорганических кислотах.

Титан по сопротивлению коррозии уступает только золоту и платине. Высокая коррозионная стойкость титана объясняется образованием на поверхности стойкой пассивирующей пленки оксида TiO_2 . Он сохраняет коррозионную стойкость даже при нагреве во влажной атмосфере. Титановые сплавы обладают высокой стойкостью против кавитационной коррозии в морской воде.

Алюминий и алюминиевые сплавы образуют на поверхности защитную оксидную пленку Al_2O_3 , что обеспечивает их коррозионную стойкость во влажной атмосфере и в кислотной среде. Пленка устойчива в нейтральных средах, но легко растворяется в щелочах. Поэтому в щелочных средах алюминий и его сплавы легко разрушаются. В морской воде алюминиевые сплавы подвержены коррозионному растрескиванию.

Такие легирующие элементы, как медь и железо, имеющие более высокий электродный потенциал, ухудшают коррозионную стойкость алюминиевых сплавов. Дуралюмины, легированные медью, по коррозионной стойкости существенно уступают чистому алюминию. Легирование электроотрицательными элементами кремнием и магнием не ухудшает пассивность, а марганец оказывает даже положительное влияние благодаря образованию соединения $(\text{MnFe})\text{Al}_6$, что позволяет удалить железо из твердого раствора и устранить его отрицательное действие на коррозионную стойкость. Поэтому сплавы типа АМц сопротивляются коррозии даже лучше, чем технический алюминий.

Для защиты алюминиевых сплавов от коррозии применяют плакирование чистым алюминием и используют методы, основанные на искусственном утолщении защитной оксидной пленки путем анодной обработки и химического оксидирования.

Г л а в а 17

ЖАРОСТОЙКИЕ И ЖАРОПРОЧНЫЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ

Согласно второму закону термодинамики коэффициент полезного действия любого теплового преобразователя энергии определяется выражением $\text{КПД} = 1 - T_2/T_1$, где второй член представляет собой отношение температуры на выходе T_2 к температу-

ре на входе в преобразователь T_1 . Чем выше температура на входе, тем выше КПД. Возможность повышения температуры на входе в преобразователь зависит от теплостойкости используемых материалов.

Основными характеристиками материалов, работающих при высоких температурах, являются жаростойкость и жаропрочность.

Жаропрочные и жаростойкие материалы применяют для изготовления деталей установок, которые подвергаются механическим нагрузкам при высоких температурах. Например, тепловые электростанции, установки нефтехимических предприятий и нефтеперерабатывающей промышленности, промышленные нагревательные печи, газовые турбины и авиационные двигатели.

Современные ТЭЦ используют пар, нагретый до $500\text{--}560^\circ\text{C}$, а в некоторых случаях – до 650°C . Стационарные газовые турбины и воздухонагреватели работают при температуре более 700°C . Наиболее высокие рабочие температуры в авиационных двигателях и химических установках достигают 1100°C и более.

17.1. ЖАРОСТОЙКИЕ СТАЛИ (HEAT RESISTANT STEEL)

Способность металла сопротивляться химической коррозии в сухой газовой среде при высоких температурах называется жаростойкостью или окалинстойкостью. Железо с кислородом может образовывать оксиды трех видов: FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 . До $560\text{--}600^\circ\text{C}$ окалина состоит преимущественно из плотного слоя оксидов Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , что затрудняет диффузию атомов кислорода и металла. Выше 600°C происходит растрескивание этих оксидов и вместо них защита металла осуществляется лишь рыхлым оксидом FeO , что облегчает доступ кислорода к поверхности металла. Нагрев более 600°C приводит к интенсивному окислению сплавов на основе железа (рис. 17.1).

Основным фактором, влияющим на жаростойкость, является химический состав металла, определяющий защитные свойства оксидной пленки. В табл. 17.1 приведена сравнительная оценка жаростойкости ряда чистых металлов, определенная по 5-бальной шкале скорости окисления в воздушной среде в интервале рабочих температур.

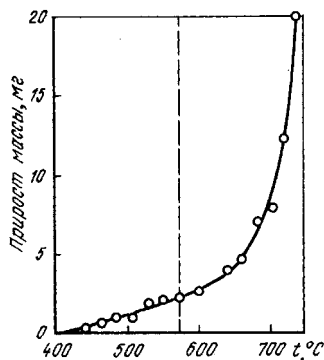


Рис. 17.1. Зависимость скорости окисления железа от температуры

Таблица 17.1

Жаростойкость металлов на воздухе при рабочих температурах

Балл	Металл	Оценка жаростойкости			Определяющий фактор
		качественная	температурный интервал, °C	скорость окисления, г/(м ² · ч)	
1	Mg	Очень плохая	500–600	10^{-1} – 10^1	Рыхлая оксидная пленка
2	Nb, Mo, W, Ti, Zr	Плохая	700–800	10^1 – 10^3	Разрушение (деградация) оксидной пленки
3	Cu, Fe, Ni, Co	Удовлетворительная	500–600 700–800	10^{-3} – 10^{-1} 10^{-1} –1,0	Высокая дефектность сравнительно плотной оксидной пленки
4	Al, Zn, Sn, Pb, Cr, Be	Хорошая	400–600 700–800	Менее 10^{-6} 10^{-4} – 10^{-3}	Плотная оксидная пленка
5	Ag, Au, Pt	Отличная	–	–	Низкое сродство к кислороду

Рыхлый оксид магния практически не защищает металл при нагреве. Магний не только быстро окисляется, но и легко воспламеняется при нагреве, благодаря чему используется в пиротехнике.

Оксиды металлов второй группы при нагреве разрушаются как за счет сублимации в случае Mo и W, так и благодаря растворению в металле входящего в них кислорода (Ti, Zr).

При повышении температуры сверх определенного предела возрастает дефектность оксидов металлов третьей группы. Для технического железа предельная рабочая температура нагрева в воздушной среде составляет 560 °C.

Металлы четвертой группы, благодаря плотной оксидной пленке с высокими защитными свойствами при нагреве, имеют хорошую жаростойкость. Хром и алюминий, наряду с кремнием, используют для повышения жаростойкости легированных сталей (табл. 17.1). Оксид легирующего элемента должен быть плотным, не подверженным растрескиванию при нагреве, иметь высокие температуры сублимации и плавления.

Учитывая, что высокое содержание алюминия и кремния способствует охрупчиванию и ухудшает технологическую пластичность при обработке давлением, основным легирующим элементом в жаростойких сталях является хром. Жаростойкие свойства растут с увеличением его содержания в стали. Сталь, содержащая 5 % Cr, сохраняет окалиностойкость до 600 °C (15X5), 9 % (40X9C2) – до 800 °C, 17 % (08X17T) – до 900 °C. Хромистые марки сталей относятся к сталям ферритного класса.

Для изготовления деталей печного оборудования применяют стали 20Х23Н18, 20Х25Н20С2, имеющие окалиностойкость до 1100 °С. Эти марки относятся к аустенитному классу и характеризуются не только высокой жаростойкостью, но и высокой жаропрочностью. Хотя уровень жаростойкости стали и ее максимальная рабочая температура в основном определяются содержанием хрома, повышение температуры эксплуатации обуславливает одновременный рост концентрации никеля, что связано с необходимостью стабилизации аустенитной структуры.

17.2. КРИТЕРИИ ЖАРОПРОЧНОСТИ

При длительной работе под нагрузкой, не превышающей предела текучести, и нагреве до температур около 0,4–0,5 или более от абсолютной температуры плавления $T_{пл}$ металл испытывает медленную пластическую деформацию. Такая деформация называется *ползучестью* или *крипом*.

В качестве температурного критерия удобно рассматривать не заданную абсолютную температуру T , а ее отношение к абсолютной температуре плавления $T/T_{пл}$. Эту безразмерную величину называют гомологической температурой.

При деформации нагретого металла в нем развиваются два противоположных процесса: упрочнение за счет наклепа при пластической деформации и разупрочнение в результате рекристаллизации. Если второй процесс преобладает, то в металле начинает развиваться диффузионное разупрочнение – отдых, коагуляция фаз, рекристаллизация, способствующие ползучести.

Жаропрочность (hot strength) называется способность материала сопротивляться деформации и разрушению при высоких температурах. Основными критериями жаропрочности металлов является предел ползучести и предел длительной прочности. Кривые длительной прочности и ползучести приведены на рис. 17.2. Методика определения этих характеристик приведена в гл. 3.

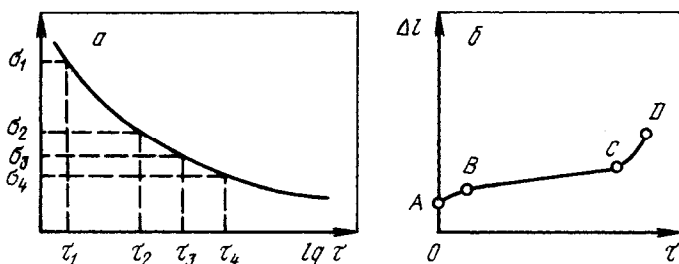


Рис. 17.2. Кривые длительной прочности (а) и ползучести (б)

Пределом длительной прочности называют напряжение, которое приводит к разрушению образца при заданной температуре за определенное время, соответствующее условиям эксплуатации изделий. Предел длительной прочности обозначают σ_t^t , где индексы t и τ указывают температуру ($^{\circ}\text{C}$) и время испытаний (ч).

Пределом ползучести называют напряжение, вызывающее заданную суммарную деформацию за определенное время при заданной температуре. Предел ползучести обозначают $\sigma_{\delta/\tau}^t$, где t – температура, $^{\circ}\text{C}$; δ – суммарное удлинение, %; τ – время, ч. Для деталей, длительное время работающих при повышенных температурах, задается обычно скорость ползучести на установившейся стадии процесса, например 0,1 % за 10^4 ч или за 10^5 ч.

Срок службы, на который рассчитана машина или механизм, определяет выбор критерия жаропрочности и материала для их изготовления.

В соответствии с некоторыми рекомендациями срок службы ряда жаропрочных конструкций в зависимости от назначения составляет (ч):

Ракеты и их силовые установки	1
Силовые установки самолетов-истребителей	100
Силовые установки гражданских самолетов	1000
Газовые турбины локомотивов и судов	10 000
Газовые турбины стационарных силовых установок	30 000
Паровые турбины стационарных силовых установок	100 000

Если надежность работы конструкции зависит от ее деформации при ползучести, то характеристикой жаропрочности служит предел ползучести, определяющий скорость установившейся ползучести на участке *BC* (рис. 17.2, б) при заданных температуре и напряжении. Если лимитирующим фактором надежности конструкции является опасность разрушения детали, то критерием жаропрочности служит предел длительной прочности, определяющий время до разрушения при заданном напряжении и температуре.

В предварительно нагруженных крепежных деталях (болты, гайки, шпильки) ползучесть при повышенных температурах способствует релаксации напряжений, что приводит к ослаблению натяга и образованию зазора. Испытания на релаксацию проводят с целью определения скорости релаксации напряжений при определенной нагрузке и повышенной температуре. При испытаниях образец нагружают до заданного значения упругой деформации, а после выдержки в течение определенного времени при заданной температуре нагрузку снимают и производят замер остаточной части упругой деформации. По разности значений первоначальной и конечной упругой деформации определяют пластическую

деформацию. Критерием сопротивления релаксации является падение напряжений за время τ при заданной температуре $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma$, где σ_0 , σ – первоначальное и конечное напряжение. Релаксационную стойкость можно определять испытанием кольцевых образцов, в которых начальное напряжение создается клином, вставляемым в прорезь.

17.3. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА ЖАРОПРОЧНОСТЬ СПЛАВОВ

До температур порядка $0,5T_{пл}$ деформация ползучести определяется стабильностью дислокационной структуры. При более высоких температурах активизируются диффузионные процессы, происходит растворение скоплений атомов легирующих элементов и примесей, что ослабляет степень закрепления дислокаций и облегчает их перемещение по кристаллу. В этих условиях сопротивление ползучести будет определяться силами межатомной связи.

Прочность межатомных связей большинства металлов недостаточна при высоких температурах. Для повышения жаропрочности необходимо снизить подвижность дислокаций и замедлить диффузию. ГЦК решетка твердого раствора аустенитной стали в отличие от ферритной стали с решеткой ОЦК характеризуется более плотной упаковкой атомов. Благодаря этому коэффициент диффузии для γ -железа с ГЦК решеткой примерно на два порядка меньше, чем для α -железа с ОЦК решеткой. В частности, этим объясняется то, что скорость ползучести стали резко изменяется при температуре превращения ОЦК – ГЦК. Аустенитные стали с ГЦК решеткой имеют значительно более высокую жаропрочность по сравнению со сталями с ОЦК решеткой.

Создание препятствий перемещению дислокаций достигается применением материалов, упрочненных дисперсными частицами. Упрочняющими фазами в жаропрочных сталях являются специальные карбиды, в никелевых сплавах – выделения γ' -фазы с регулярной решеткой типа $Ni_3(Ti, Al, Nb, Ta)$. В сплавах, упрочненных большим количеством γ' -фазы, деформация обусловлена сдвигом в частицах этой фазы, поэтому такие сплавы характеризуются высокой прочностью и вязкостью. Гетерогенная структура с дисперсными частицами в сталях достигается после закалки и отпуска, а в жаропрочных сплавах – после закалки и старения.

Прочность межатомных связей в кристаллической решетке возрастает при легировании элементами с высокой температурой плавления – Cr, Mo, W, Nb, Ta. Кроме того, эти же элементы снижают коэффициент самодиффузии и сдвигают температуру рекристаллизации в область более высоких температур, что также способствует росту жаропрочности.

На скорость ползучести оказывают влияние размеры зерен сплава. Известно положительное влияние мелкозернистой структуры на прочность при низких температурах. При высоких температурах, когда механизм ползучести в основном обусловлен диффузией, наоборот, скорость ползучести снижается при увеличении размера зерна. Границы зерен уменьшают сопротивление ползучести. Это вызвано тем, что границы зерен являются источниками дислокаций. Они облегчают движение дислокаций, диффузию вакансий и зернограницное скольжение. Зерна перемещаются относительно друг друга вдоль общих границ в узкой пограничной области. Заметное смещение зерен при ползучести приводит к образованию и росту клиновидных трещин и пустот на границах. При увеличении длины трещины концентрация напряжений у ее вершины растет, что в свою очередь способствует интенсификации роста трещины, а в итоге – интеркристаллитному разрушению.

Крупнозернистость характерна для жаропрочных сплавов. В идеале их структура вообще не должна иметь границ зерен и должна состоять из одного монокристалла. Такая структура монокристалла получена для ряда турбинных лопаток ответственного назначения.

17.4. ЖАРОПРОЧНОСТЬ СПЛАВОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СТАЛЕЙ

Эффективность использования самолетов и ракет предусматривает максимальное снижение их массы. Хотя легкие сплавы на основе алюминия, магния и титана имеют худшую жаропрочность по сравнению со сталями, их применяют в летательных аппаратах для работы в условиях средних температур (табл. 17.2).

При рабочих температурах ниже 400–450 °С нет необходимости использовать жаропрочные материалы. В этих условиях могут успешно работать обычные конструкционные стали.

Различают следующие виды жаропрочных конструкционных сталей (high-temperature steel).

1. **Перлитные стали.** Стали перлитного класса используют для изготовления крепежа, труб, паропроводов, пароперегревателей и коллекторов энергетических установок, длительно работающих при температурах 500–550 °С. Перлитные стали содержат относительно малые количества углерода и обычно легированы хромом, молибденом и ванадием (марки 12ХМ, 12Х1МФ). Стали этого класса используют в закаленном или нормализованном и высокоотпущенном состоянии.

2. **Мартенситные стали.** Стали мартенситного класса используют для изготовления деталей энергетического оборудования (лопатки, диафрагмы, турбинные диски, роторы), длительно

Таблица 17.2

Жаропрочность сплавов на основе алюминия, магния, титана

Сплав	Массовая доля легирующего элемента, %	Температура, °C		σ ₁₀₀ , МПа
		применения, рекомендуемая	испытания	
На основе Al				
Д20	6,3 Cu; 0,6 Mn; 0,15 Ti	250–300	300	80
САП-1	6–9 Al ₂ O ₃	300–500	500	45
АЛ33	5,8 Cu; 0,8 Mn; 1,0 Ni; 0,2 Zr; 0,2 Ce	250–300	300	95
На основе Mg				
МА12	2,5–3 Nd; 0,5 Zr	150–200	200	~100
МА19	1,6–2,3 Nd; 0,6 Zn; 0,7 Zr; 1,7 Y	250–300	300	50
На основе Ti				
BT8	6,5 Al; 3,3 Mo; 0,3 Si	450–500	500	500
BT9	6,5 Al; 3,3 Mo; 0,25 Si; 1,6 Zr	500–550	550	400
BT18	7,5 Al; 11 Zr; 0,7 Mo; 1 Nb; 0,3 Si	550–600	600	200

работающих при температурах 600–620 °С. Стали более значительно легированы хромом, а также вольфрамом, молибденом, ванадием (марки 15X11МФ, 15X12ВНМФ). Высокая жаропрочность этих сталей достигается при закалке от 1000–1050 °С в масле на мартенсит с последующим отпуском на сорбит или троостит.

Клапаны выхлопа двигателей внутреннего сгорания небольшой и средней мощности изготавливают из сильхромов – хромокремнистых сталей мартенситного класса типа 40X9C2, 40X10C2М. Клапаны более мощных двигателей изготавливают из аустенитных сталей.

3. Аустенитные стали. Из этих сталей изготавливают роторы, диски, лопатки газовых турбин, клапаны дизельных двигателей, работающие при температурах 600–700 °С. Хромоникелевые аустенитные стали для увеличения жаропрочности дополнительно легируют вольфрамом, молибденом, ванадием, ниобием, бором и другими элементами. К жаропрочным сталям аустенитного класса относятся стали 09X14Н16Б, 09X14Н19В2БР, 45X14Н14В2М.

Термообработка этих сталей состоит из закалки и старения при температурах выше эксплуатационных. При старении происходит выделение из аустенита мелкодисперсных избыточных фаз, что дополнительно увеличивает сопротивление стали ползучести.

В табл. 17.3 приведены основные свойства некоторых российских жаропрочных сталей.

Таблица 17.3

Свойства жаропрочных сталей (ГОСТ 5632–72)

Материал		Средняя доля основных легирующих элементов, %	Температура, °С		Жаропрочные свойства		
Марка	Группа		максимальная рабочая	начала интенсивного окисления	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	Температура испытания, °С
12Х1МФ	Перлитные стали	0,12 С; 0,1 Cr;	570–585	600	140	84	560
25Х2М1Ф		0,3 Мо; 0,2 V	520–550	600	160–220	70	550
15Х5М	Мартенситные стали	0,25 С; 2,3 Cr; 1 Мо; 0,4 V	600	650	100	40	540
12Х18Н10Т	Аустенитные стали	До 0,15 С; 5,2 Cr; 0,5 Мо	600	850	80–100	30–40	660
10Х11Н20ТЗР		До 0,12 С; 18 Cr; 10 Ni; 0,5 Ti	700	850	400	–	700
		До 0,10 С; 11 Cr; 20 Ni; 2,6 Ti; 0,02 В					

Более высокие рабочие температуры (до 1000–1100 °С и более) выдерживают так называемые суперсплавы, выплавленные на основе элементов VIII группы периодической системы – никелевые, кобальтовые, железоникелевые сплавы. Их применяют при изготовлении газотурбинных двигателей для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. Для работы при еще более высоких температурах применяют тугоплавкие металлы и керамические материалы.

17.5. СУПЕРСПЛАВЫ

Началом истории суперсплавов можно считать 1929 г., когда Бедфорд и Пиллинг (Bedford, Pilling) дополнительно легировали небольшими добавками Ti и Al разработанный ранее жаростойкий хромоникелевый сплав с ГЦК решеткой. Введение этих элементов обеспечило существенный прирост сопротивлению ползучести. Интересно, что появление суперсплавов случайно совпало по времени с началом разработки реактивного двигателя. В конце 1930-х годов в Германии и Англии были созданы первые образцы самолетов с турбинными двигателями. Появление новых конструкций обусловило необходимость разработки новых сплавов с высокой жаропрочностью. В течение длительного времени тяговые реактивные двигатели создавались исключительно для военных целей. В дальнейшем появилась необходимость создания газовых

турбин для электростанций, газопроводных насосов и других приводных устройств. Во всех странах в 1950–1960 гг. началась интенсивная разработка жаропрочных суперсплавов, а позднее и до настоящего времени – совершенствование технологии и непрерывное расширение их производства.

Требования к материалам газовых турбин

В отличие от паровых газовые турбины имеют небольшие размеры и массу, сравнительно высокую мощность и обеспечивают возможность быстрого запуска. Увеличение температуры газа на входе в газовую турбину повышает ее эффективность.

Газотурбинный двигатель засасывает воздух из атмосферы и сжимает его в несколько раз. В сжатый воздух впрыскивается топливо, и полученная смесь сгорает. Часть образовавшегося высокотемпературного потока, имеющего высокое давление, используется для вращения турбины, которая в свою очередь приводит во вращение компрессор. Остальной газовый поток используется для совершения полезной работы: для создания реактивной струи в турбореактивных двигателях или вращения приводного вала в турбовинтовых двигателях.

В любом из указанных типов двигателей имеются три основных узла: компрессор, камера сгорания и турбина (рис. 17.3).

Камера сгорания. Часть сжатого воздуха, входящего в камеру сгорания, смешивается с топливом, и полученная смесь сгорает в камере сгорания, образуя газы с температурой более 1650°C . Остальной поток сжатого воздуха проходит вокруг камеры сгорания и через щели в стенках, охлаждая ее, и смешивается затем с продуктами сгорания с тем, чтобы снизить температуру последних перед входом в турбину до $1100\text{--}1300^{\circ}\text{C}$ (до 1500°C в некоторых

современных установках). Материалы камеры сгорания и переходных газопроводов должны обладать достаточной прочностью при рабочих температурах (1100°C и выше). Основным требованием является стойкость к окислению, термической усталости и коррозии. Кроме того, материал должен иметь хорошую свариваемость и дефор-

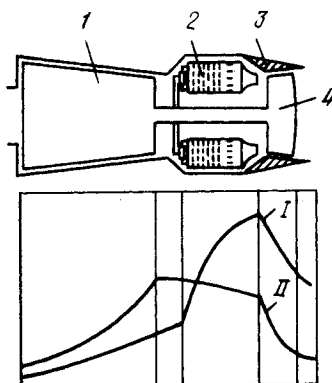


Рис. 17.3. Схематичный разрез газотурбинного двигателя с профилями давления (I) и температуры (II):

1 — ротор компрессора; 2 — камера сгорания; 3 — сопловые лопатки; 4 — ротор турбины

мируемость, необходимые при изготовлении камер. Желательно также, чтобы материал обладал низким коэффициентом термического расширения и достаточной износостойкостью.

Турбина. Горячие газы направляются с помощью неподвижных направляющих сопловых лопаток на рабочие лопатки турбины, приводя таким образом ротор во вращение. Сопловые лопатки являются неподвижными деталями и не подвергаются высоким механическим нагрузкам. Их рабочие температуры достигают 1100°C , так как горячие газы, входящие в турбинную секцию, попадают сначала непосредственно на сопловые лопатки первой ступени. Основным требованием к материалам этих деталей является сопротивление ползучести при очень высоких температурах, сопротивление термической усталости, стойкость в условиях газовой коррозии и эрозии.

Рабочие лопатки, в особенности замки, которыми лопатки крепятся к диску, испытывают высокие механические нагрузки при температурах $650\text{--}980^{\circ}\text{C}$. Материал рабочих лопаток работает в контакте с содержащими кислород продуктами сгорания топлива. Поэтому важным требованием к материалу, в особенности в промышленных турбинах, является стойкость к коррозии, вызываемой горячими газами. Для повышения стойкости к окислению обычно применяют защитные покрытия.

Необходимость частого пуска и остановок двигателей приводит к возникновению малоциклового усталости. Ускоренный нагрев авиадвигателей, особенно боевых самолетов, способствует высоким температурным градиентам и термическим напряжениям и, как следствие, термической усталости. Термомеханическая усталость – основная причина разрушения рабочих лопаток.

На рис. 17.4 показана структура аустенитной хромоникелевой стали $18\text{Cr}8\text{Ni}$ вблизи вершины магистральной усталостной трещины, образовавшейся при рабочей температуре 650°C . На всем пространстве шлифа перед трещиной видны межзеренные микротрещины, появившиеся в результате высокотемпературной усталости.

Эффективной мерой борьбы с термомеханической усталостью является изготовление рабочих лопаток турбин

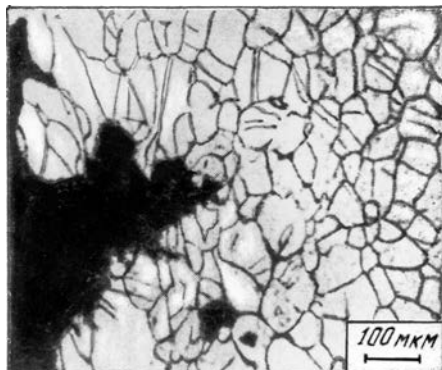


Рис. 17.4. Микроструктура стали $18\text{Cr}8\text{Ni}$ вблизи вершины трещины (температура 650°C)

Состав и свойства никелевых российских

Марка сплава	Средняя массовая доля основного легирующего элемента, %	Плотность при 20 °С, г/см ³	σ _в , МПа, при t, °С		
			20	700	800
ХН77ТЮР (ЭИ437Б)	< 0,07 С; 20 Cr; 2,6 Ti; 0,8 Al; < 0,01 В; ост. Ni	8,2	950	800	370
ХН55ВМТКЮ	< 0,12 С; 10,5 Cr; 5 Мо; 5,5 W; 14 Со; 4 Al; 1,6 Ti; 0,5 V; ост. Ni	8,4	1000	900	700
ХН55ВМКЮ	< 0,1 С; 9,5 Cr; 7,2 Мо; 6,7 W; 5,7 Al; 12 Со; < 0,02 В; ост. Ni	8,45	1100	1080	1000

авиадвигателей методом направленной кристаллизации и в монокристаллическом состоянии. Кроме этих основных требований, материал рабочих лопаток должен иметь высокую вязкость и пластичность, а также хорошие литейные свойства.

Рабочая температура турбинных дисков ниже температуры лопаток и составляет около 700 °С. Однако на диск, к которому крепятся рабочие лопатки, действуют высокие радиальные центробежные растягивающие напряжения. Поэтому материал дисков должен иметь высокую прочность в сочетании с высокой вязкостью разрушения и сопротивлением усталости.

Никелевые и кобальтовые суперсплавы

Химический состав и основные свойства некоторых российских суперсплавов на никелевой основе приведен в табл. 17.4. Сплавы выплавлены с применением вакуумно-дугового переплава.

При 950 °С сплав ХН55ВМКЮ сохраняет прочность на уровне $\sigma_b = 550$ МПа; $\sigma_{0,2} = 400$ МПа и длительную прочность на базе 100 ч $\sigma_{100}^{950} > 140$ МПа и на базе 1000 ч $\sigma_{1000}^{950} > 65$ МПа. Этот сплав применяют для изготовления лопаток газовых турбин и других деталей, работающих длительно под нагрузкой при температурах до 950 °С.

В табл. 17.5, 17.6 приведены основные марки литых и деформируемых суперсплавов США и других развитых стран, используемые для аэрокосмических и промышленных энергоустановок.

Суперсплавы на никелевой основе в качестве особо жаропрочных материалов имеют наибольшее распространение. По данным Американского общества металлов, применение жаропрочных суперсплавов распределяется следующим образом, %:

	Никелевые	Кобальтовые
Деформируемые сплавы	43	10
Сплавы для точного литья	35	12

Т а б л и ц а 17.4

суперсплавов после закалки и старения

$\sigma_{0,2}$, МПа, при t , °С			δ_5 , %, при t , °С		Длительная прочность на базе 1000 ч, МПа, при t , °С		Рабочая температура, °С
20	700	850	20	850	700	800	
620	550	300	15	12	300	100	До 750
750	700	500	6	12	600	320	До 850
750	750	700	9	5	—	310	До 950

Деформируемые сплавы можно подвергать горячей и холодной обработке давлением; напротив, сплавы для точного литья, как правило, не деформируются.

Гомологические рабочие температуры никелевых сплавов выше, чем у других систем легирования, и в двигателях с высокими техническими характеристиками их доля превышает 50 %. Суперсплавы имеют сложный химический состав, насчитывающий до 10–12 компонентов.

Железо в сплавах присутствует обычно в виде примесей, хотя имеется ряд марок, содержащих до 30 % и более железа. Легирование хромом (15–20 %) обеспечивает стойкость к высокотемпературной коррозии. Молибден и вольфрам, находящиеся либо в твердом растворе, либо в карбидах, повышают жаропрочность сплава. Алюминий и титан с никелем образуют γ' -фазу $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$, являющуюся основным упрочнителем. Кобальт вводится в никелевые сплавы для понижения энергии дефектов упаковки и интенсифицирует дисперсионное твердение, обусловленное выделением γ' -фазы.

В кобальтовые сплавы для стабилизации ГЦК структуры вводится никель. Эти сплавы имеют более высокую концентрацию углерода, так как их основное упрочнение осуществляется за счет образования карбидов. В кобальтовых литейных сплавах первичные карбиды Me_{23}C_6 и MeC образуют выделения, показанные на рис. 17.5. После диффузионного отжига при температурах порядка 1200 °С и последующей выдержке при 750–800 °С формируется структура с мелкодисперсными вторичными карбидами.

В никелевых сплавах после закалки или диффузионного отжига и последующего старения происходит дисперсионное твердение с образованием интерметаллида γ' -фазы. Температура нагрева под закалку и температура диффузионного отжига примерно равны и составляют обычно около 1100–1300 °С. Выдержка при высоких температурах приводит к растворению интерметаллидных фаз

Номинальный химический состав и свойства литейных суперсплавов США

Марка сплава	Средняя массовая доля основного легирующего элемента, %	Плотность при 20 °С, г/см ³	σ _{0,2} , МПа, при t, °С				δ ₅ , %, при t, °С				Длительная прочность на базе 1000 ч, МПа, при t, °С		Состояние перед испытанием	
			σ _{0,2} , МПа, при t, °С				δ ₅ , %, при t, °С				Длительная прочность на базе 1000 ч, МПа, при t, °С			
			20	870	980	20	870	980	20	870	980	760		980
Никелевые сплавы														
Alloy 713C	0,12 C; 12,5 Cr; 4,2 Mo;	7,9	850	725	470	740	495	305	8	20	450	90	Литое	
	2 Nb; 6,1 Al; 0,8 Ti; 0,12 B;													
	74 Ni													
IN 100	0,18 C; 10 Cr; 16 Co; 3 Mo;	7,7	1015	885	565	850	695	370	9	6	515	105	Литое	
	5,5 Al; 4,7 Ti; 1 V; 0,014 B;													
	60 Ni													
IN 792	0,12 C; 12,4 Cr; 9 Co; 1,9 Mo;	8,3	1170	840	-	1060	665	-	4	-	545	105	Закалка 1120 °С, воздух, старе- ние 840 °С	
	3,8 W; 3,9 Ta; 3,1 Al;													
	4,5 Ti; 0,02 B; 61 Ni													
M22	0,13 C; 5,7 Cr; 2 Mo; 11 W;	8,6	730	885	545	685	675	360	6	6	545	130	Литое	
	3 Ta; 6,3 Al; 0,6 Zr; 71 Ni													

MM0011	0,14 C; 8,3 Cr; 10 Co; 0,7 Mo; 10 W; 3 Ta; 5,5 Al; 1 Ti; 0,015 B; 1,5 Hf; 60 Ni	8,5	1035	825	550	825	550	345	8	10	585	125	Закалка 1260 °C, воздух, старе- ние 840 °C, 50 ч, воздух
TRW-NASA- VIA	0,13 C; 6,1 Cr; 7,5 Co; 2 Mo; 5,8 W; 9 Ta; 0,5 Nb; 5,4 Al; 1 Ti; 0,02 B; 0,4 Hf; 0,5 Re; 61 Ni	8,8	1050	870	595	940	775	-	4	-	585	140	Литое
CMSX-2 монокристалл	8 Cr; 4,6 Co; 0,6 Mo; 7,9 W; 5,8 Ta; 5,6 Al; 0,9 Ti; C – следы; 66 Ni	8,6	1185	1020	-	1135	860	-	10	-	170	Закалка 1315 °C, старение 980 °C, 870 °C	
PWA 1480 монокристалл	10 Cr; 5 Co; 4 W; 12 Ta; 5 Al; 1,5 Ti; C – следы; 63 Ni	8,7	-	995	685	895	730	495	-	-	695	145	Закалка 1290 °C, старение 1080 °C, 870 °C
К о б а л ь т о в ы е с п л а в ы													
MAR-M 509	0,6 C; 10 Ni; 23,5 Cr; 7 W; 3,5 Ta; 0,2 Ti; 0,5 Zr; 58 Co	8,9	785	350	205	585	290	165	5	16	275	85	Литое
X40/X45	0,5 C; 10 Ni; 25,5 Cr; 7,5 W; 0,7 Mn; 0,7 Si; 54 Co	8,6	745	325	200	525	-	-	9	31	230	70	Литое

Номинальный химический состав и свойства термообработанных деформированных суперсплавов США

Марка сплава	Средняя массовая доля основного легирующего элемента, %	Плотность при 20 °С, г/см³	σ _в , МПа, при t, °С			σ _{0,2} , МПа, при t, °С			δ ₅ , %, при t, °С		Длительная прочность (база 1000 ч), МПа, при t, °С		
			20	760	870	20	760	870	20	870	760	870	
Никелевые сплавы													
Astroloy	0,06 C; 15 Cr; 17 Co; 5,3 Mo; 4 Al; 3,5 Ti; 0,03 B; 55,8 Ni	7,9	1415	1160	775	1050	910	690	16	25	425	170	
Inconel 718	0,04 C; 19 Cr; 3 Mo; 5,1 Nb; 0,5 Al; 0,9 Ti; 8,5 Fe; 0,2 Mn; 0,2 Si; 42,5 Ni; 0,05 C; 15 Cr; 2 Mo; 4 W; 2 Ta;	8,2	1435	950	340	1185	740	330	21	88	195	—	
Inconel MA6000	4,5 Al; 2,5 Ti; 0,01 B; 0,15 Zr; 2,5 T ₂ O ₃ ; 69 Ni	8,1	1295	975	740	1285	780	525	4	9	490	295	
Rene 41	0,09 C; 19 Cr; 11 Co; 10 Mo; 1,5 Al; 3,1 Ti; 0,005 B; 55 Ni	8,3	1420	1105	620	1060	940	550	14	19	345	115	
Udimet 700	0,06 C; 15 Cr; 17 Co; 5 Mo; 4 Al; 3,5 Ti; 0,03 B; 55 Ni	7,9	1410	1035	690	965	825	635	17	27	425	200	
Udimet 720	0,03 C; 17,9 Cr; 14,7 Co; 3 Mo; 1,3 W; 2,5 Al; 5 Ti; 0,033 B; 0,003 Zr; 55 Ni	8,1	1570	1455	1150	1195	1050	—	13	—	—	—	
Кобальтовые сплавы													
L 605	0,05 C; 10 Ni; 20 Cr; 15 W; 52,9 Co	9,1	1005	455	325	460	260	240	64	35	165	75	
Железоникелевые сплавы													
Hayness 556	0,1 C; 20 Ni; 22 Cr; 20 Co; 2,5 W; 0,9 Ta	8,3	815	470	330	410	220	195	48	53	125	55	
N 155	0,15 C; 20 Ni; 21 Cr; 20 Co; 3 Mo; 2,5 W; 1 Nb; 1,5 Mn; 0,6 Si; 0,15 N; 30 Fe	8,2	815	428	260	400	250	175	40	33	140	70	

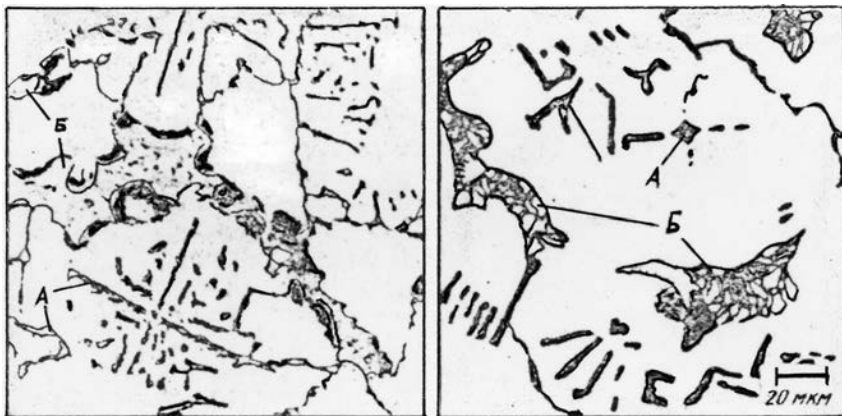


Рис. 17.5. Микроструктуры кобальтового сплава, предназначенного для точного литья

Сплав содержит, %: 0,6 С; 21,5 Cr; 10 Ni; 3,5 Ta; 0,2 Ti; 7,0 V и 0,5 Zr. Стрелкой А указаны карбиды типа MeC , а стрелкой Б – карбидные островки $Me_{23}C_6$ (эвтектика)

с образованием однородного твердого раствора с низкой твердостью и получением необходимого размера зерна. Закалка обычных сталей в США называется "hardening", она производится с целью получения максимальной твердости. Закалку же жаропрочных сплавов называют "solution treating", что переводится как обработка на твердый раствор. Одно- или двухступенчатое старение проводят при температурах 700–950 °С. В случае литейных суперсплавов термообработка обязательна или может состоять из одной нормализации.

Выделяющаяся при старении из твердого раствора интерметаллидная γ' -фаза обладает уникальными свойствами и вносит определяющий вклад в упрочнение. Как и твердый раствор, она имеет ГЦК структуру и выделяется когерентно. Прочность γ' увеличивается с ростом температуры, а ее пластичность не дает ей стать источником разрушения. Сопротивление ползучести никелевых сплавов зависит от морфологии выделившихся интерметаллидов и их объемной доли (рис. 17.6). Чем мельче выделения и меньше расстояние между ними, тем выше сопротивление ползучести. Доля выделений больше, чем в жаропрочных аустенитных сталях.

Никелевые сплавы, объемная доля γ' -фазы в которых превышает 50 %, уже нельзя подвергать горячей деформации обычными способами; изделия из них получают методом точного литья.

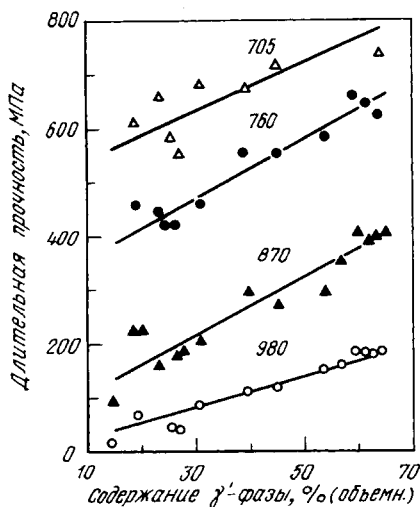


Рис. 17.6. Влияние объемной доли γ' -фазы на длительную прочность на базе 100 ч для жаропрочных никелевых сплавов

Числа у кривых — температура испытания, °C

Определяющей для длительной прочности никелевых и кобальтовых сплавов является стабильность структуры. Структурные изменения обусловлены процессами старения и сводятся к выделению карбидов, трансформации γ' -фазы или образованию других интерметаллидных фаз, а также к образованию обогащенной хромом хрупкой σ -фазы. Вследствие повышенной

диффузионной способности выделения фаз могут протекать относительно быстро при высоких рабочих температурах. Выделения формируются на границах зерен и покрывают границы подобно пленке, понижая сопротивление ползучести.

Аналогично аустенитным сталям добавки незначительного количества бора и частично циркония могут затормаживать диффузию на границах зерен и тем самым способствовать повышению стабильности границ.

Жаропрочные суперсплавы должны содержать минимальные концентрации таких вредных примесей, как S, P, Pb, Bi, Te.

Целью перспективных разработок суперсплавов является повышение надежности и экономичности за счет снижения содержания дорогостоящих легирующих элементов. До температуры 680 °C целесообразно использовать железоникелевые сплавы с высокими свойствами, хорошей обрабатываемостью и более низкой ценой, чем у сплавов на никелевой основе.

Металлургическая технология жаропрочных суперсплавов

Слитки и отливки суперсплавов обычно отливают под вакуумом, чтобы избежать окисления присутствующих в их составе химически активных элементов. Разработаны многоступенчатые технологические схемы выплавки, литья и кристаллизации суперсплавов. От дуговой плавки на воздухе перешли к плавке сплавов дуплекс-процессом, включающим в себя дуговую плавку на воздухе и вакуумно-дуговой переплав или вакуумно-дуговой пере-

плав электродов с индукционной плавкой в вакууме. Для снижения содержания вредных примесей и неметаллических включений применяют электрошлаковый переплав электродов, полученных в индукционной вакуумной печи.

Стоимость вакуумной плавки значительно превышает стоимость открытой плавки, однако свойства вакуумированного металла намного лучше свойств металла, полученного обычной электроплавкой. Особенно это относится к суперсплавам, содержащим большое количество активных элементов.

В России (ВИЛС, г. Москва) разработан метод вакуумного дугового двухэлектродного переплава, схема которого приведена на рис. 17.7. Исходные слитки, поступающие в печь, предварительно подвергают рафинирующему переплаву. Плавку проводят в вакууме без контакта с какими-либо огнеупорными материалами. Образующиеся капли расплава до падения в изложницу успевают частично затвердеть, а затем деформируются, растекаясь по поверхности ванны под действием центробежных сил. Это создает условия безградиентной объемной кристаллизации порций расплава, приводит к получению слитка с однородной равноосной структурой.

Прочность жаропрочных суперсплавов сильно зависит от размера зерна и толщины детали. Длительная прочность и сопротивление ползучести возрастают по мере увеличения отношения толщины детали к размеру зерна. Мелкозернистая структура с разветвленными границами зерен характеризуется большей поверхностной энергией и менее стабильна при высоких рабочих температурах. На границах зерен могут образовываться некогерентные с матрицей выделения, снижающие жаропрочность. Величина зерна суперсплавов должна соответствовать 3–4-му баллу стандартной шкалы. Более мелкое зерно снижает сопротивление ползучести, а более крупное – отрицательно влияет на временное сопротивление и предел текучести.

Размер зерна сталей и сплавов зависит от температуры нагрева и времени выдержки. Величина зерна, соответствующая 3–4-му баллу, может быть получена в результате нагрева на твердый раствор и выдержке при температуре 1100–1150 °С, а для более сложнолегированных сплавов до 1150–1200 °С.

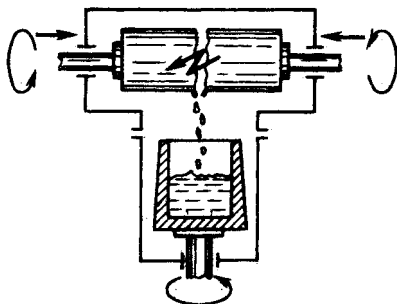


Рис. 17.7. Принципиальная схема вакуумного дугового двухэлектродного переплава



Рис. 17.8. Схема метода выращивания монокристаллов для получения монокристаллического пера лопатки турбины

Изготовление лопаток газотурбинных двигателей с направленной структурой позволяет снизить отрицательный эффект границ зерен на жаропрочность. Кристаллизация преимущественно проходит в продольном направлении лопаток, что позволяет устранить границы зерен, перпендикулярные к оси главных напряжений (рис. 17.8).

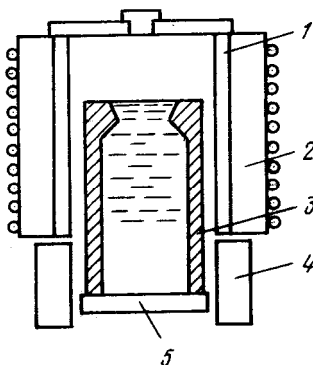
Для создания условий направленной кристаллизации изложница медленно перемещается в вертикальном направлении и тепловой поток затвердевающего металла отводится через кристаллизатор. Температура расплава остается выше температуры ликвидуса до тех пор, пока верхняя часть слитка остается внутри печи, что позволяет сохранять условия для формирования столбчатой структуры.

Еще большие жаропрочность и сопротивление усталости могут быть достигнуты при использовании литых монокристаллических лопаток. При монокристаллическом затвердевании, как и при направленном росте, в течение всего цикла кристаллизации температура жидкой фазы должна быть выше температуры ликвидуса. Для выращивания монокристаллов используют метод за-

травок или метод селективного роста. Сложность получения монокристалла состоит в том, что лишь одно из многих зерен, зарождающихся на поверхности кристаллизатора, должно прорасти через всю годную часть отливки. Чтобы сохранилось одно зерно, растущий кристалл должен несколько раз поменять направление роста, прежде чем войдет в полезное сечение изложницы (рис. 17.9). Качество монокристаллических лопаток зависит от химического состава сплава и жесткого соблюдения технологического режима литья по выплавляемым моделям в полностью автоматизированных вакуумных печах.

Рис. 17.9. Схема метода направленной кристаллизации:

1 – графитовый стакан; 2 – печь; 3 – изложница; 4 – углеродные блоки; 5 – движущийся кристаллизатор, охлаждаемый водой



Перспективы применения жаропрочных суперсплавов

Авиационные двигатели были и остаются основной и наиболее привлекательной областью применения суперсплавов. В пассажирских аэробусах в настоящее время применяют реактивные двигатели нового поколения фирм "Pratt and Whitney", "General Electric", "Rolls-Royce". Эти двигатели работают при температуре газа на входе в турбину на 280°C выше, чем в семидесятые годы. Жаропрочность лопаток из суперсплавов повышена на 140°C . Реактивные двигатели военных самолетов более чем на 50 % изготовлены из суперсплавов, что позволило довести их ресурс до 10000 ч до капитального ремонта.

Суперсплавы необходимы для изготовления турбин общего назначения для электростанций и наземных транспортных средств. Они являются материальной основой создания топливных турбокомпрессоров для жидкостных ракетных двигателей, главных тяговых двигателей космических кораблей многоразового использования, стартовых силовых агрегатов самолетов. Суперсплавы применяют для изготовления специальных турбин с ресурсом более 100 000 ч, способных работать на разных видах топлива в неблагоприятных условиях, например на морских нефтяных платформах. Разработаны транспортные турбины для военных гусеничных машин и турбоагрегаты для автотранспорта.

Направление дальнейших исследований должно пойти по пути разработки суперсплавов с еще большим сопротивлением ползучести, максимальной стойкостью лопаток к окислению, сопротивлением термомеханической усталости и повышенной структурной стабильностью. Сопоставление свойств и надежности лопаток, изготовленных по разным технологическим схемам, показало технические и экономические преимущества монокристаллической литейной технологии. Для монокристаллических отливок разрабатываются специальные суперсплавы с низким содержанием элементов, упрочняющих границы зерен (C, B, Zr, Hf), и дополнительным легированием рением с небольшими добавками иттрия и редкоземельных элементов.

17.6. ТУГОПЛАВКИЕ МЕТАЛЛЫ

Тугоплавкими называют металлы с температурой плавления выше 2200 °С, т. е. выше температуры плавления железа, никеля, кобальта и их сплавов. К тугоплавким металлам, нашедшим применение в технике, относят металлы, имеющие следующие температуры плавления, °С: ниобий 2468, молибден 2610, тантал 2996, вольфрам 3410.

Все перечисленные металлы имеют кристаллическую решетку ОЦК и не претерпевают фазовых превращений. Менее плотноупакованная по сравнению с ГЦК решеткой структура, несмотря на высокую температуру плавления, характеризуется сравнительно низким сопротивлением ползучести.

Другим недостатком всех тугоплавких металлов является их низкая жаростойкость и необходимость использования различных покрытий для защиты от окисления при высоких температурах. Для молибденовых и вольфрамовых сплавов применяют термомодиффузионные силицидные покрытия.

Кроме того, сплавы на основе молибдена и вольфрама недостаточно технологичны – они плохо деформируются и свариваются. Сплавы на основе тантала и ниобия не имеют этих недостатков. Применение танталовых сплавов сдерживается высокой стоимостью и дефицитностью металла. В качестве конструкционных материалов в перспективе могут найти применение сплавы на основе ниобия с дополнительным упрочнением твердого раствора вольфрамом и дисперсным упрочнением карбидами типа MeC.

Основная область применения сплавов тугоплавких металлов – элементы конструкций высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов и термоядерных реакторов, в перспективе – в космических аппаратах с ядерными источниками энергии, в электрических термодарных и других устройствах. Хорошо известна ведущая роль вольфрама, как материала для нитей накаливания ламп и тантала, как материала для конденсаторов.

Вместе с тем необходимо учитывать, что возможности суперсплавов приближаются к пределу. Поэтому в будущем тугоплавкие металлы могут рассматриваться как перспективные материалы для турбин или других воздушно-реактивных установок при условии, что новые достижения в области металлургических процессов и технологии обработки смогут придать этим материалам необходимые служебные качества.

Сплав ниобия с цирконием (1 % по массе) характеризуется хорошей технологичностью и малым сечением захвата тепловых нейтронов. Его широко применяют в ядерных системах, которые содержат жидкие металлы и работают при температурах 980–1200 °С.

Сплав вольфрама с 3 % рения, благодаря высокому электропротивлению, используется в импульсных лампах-вспышках.

Молибденовый сплав, легированный малыми добавками титана (0,5 %) и циркония (0,1 %), используют для изготовления литейных стержней и вставок при литье под давлением стали, алюминия, цинка и меди. Применяют его и как инструментальный материал при изотермической штамповке крупных турбинных дисков.

В ряде специальных конструкций используют так называемые псевдосплавы, состоящие из взаимно нерастворимых компонентов с разной температурой плавления. Предварительно спеченный из порошка вольфрама пористый каркас пропитывают при температуре 1200–1250 °С жидкой металлической составляющей композиции – медью или серебром. Для повышения сопротивления окислению проводят хромирование пористых псевдосплавов.

Свойства псевдосплавов W–Cu и W–Ag можно изменять в широких пределах, варьируя состав композиций (рис. 17.10). Псевдосплавы имеют лучшую тепло- и электропроводность, чем чистый вольфрам. Теплопроводность чистого вольфрама при температуре 1000 °С составляет 120 Вт/(м·К), а псевдосплава W – 20 % (объемн.) Cu – 135 Вт/(м·К).

Испарение меди при температурах выше 2000 °С мало изменяет различие эксплуатационных свойств чистого вольфрама и псевдосплава. Затраты тепла на испарение меди и пограничный слой, обогащенный медными парами, существенно снижают тепловой поток и эрозионное воздействие продуктов сгорания топлива на материал.

Псевдосплавы W–Cu и W–Ag применяют в ракетной технике и электротехнике. Из них изготавливают сопловые вкладыши ракетных двигателей, работающих на твердом топливе, и ряд других деталей, эксплуатируемых в условиях воздействия мощных тепловых потоков. Плавление и испарение сравнительно легкоплавкой меди сопровождается значительным поглощением тепла, предупреждающим перегрев тугоплавкого вольфрамового каркаса. Пока в порах содержится жидкий металл, температура псевдосплава не может подняться выше его температуры кипения независимо от величины теплового потока, действующего на материал.

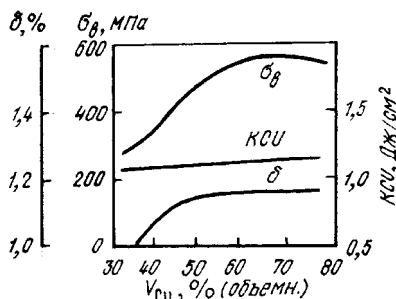


Рис. 17.10. Зависимость механических свойств псевдосплава W–Cu от концентрации меди (данные В. С. Зуева)

Из псевдосплавов W–Cu и W–Ni–Cu изготавливают контакты для высоковольтных выключателей, работающих в неокислительной среде или масле, электроды контактных сварочных машин для сварки тугоплавких и цветных металлов, газоохлаждаемые сопла и межэлектродные вставки мощных сварочных, плазмохимических и металлургических плазмотронов. Пористые сопла для сварочных плазмотронов из вольфрам-медных псевдосплавов с пористостью 50 %, содержащих 10 % (объемн.) Cu, при токе 200 А в течение 10 мин работы почти не теряют массу, тогда как масса сопел из одного пористого вольфрама уменьшается на 2,2 %. Повышенная стойкость пористых псевдосплавов связана с образованием на рабочих поверхностях пленки оксида меди, защищающей вольфрам.

Из псевдосплавов W–Ag изготавливают электроконтакты для сварочных машин, световых выключателей, авиационного оборудования, стартеров, вибраторов, преобразователей тока. Для работы в вакууме можно использовать самосмазывающиеся подшипники, спеченные из вольфрамового порошка и пропитанные серебром, золотом, оловом, сплавом Вуда.

Г л а в а 18

СТАЛИ И СПЛАВЫ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

18.1. МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ

Общие сведения о магнитных сплавах

В зависимости от знака и степени магнитной восприимчивости материалов различают диамагнетики, парамагнетики и ферромагнетики.

Диамагнетики обладают отрицательной магнитной восприимчивостью. Они намагничиваются противоположно приложенному магнитному полю и таким образом ослабляют его. К диамагнетикам относятся полупроводники (Si, Ge), диэлектрики (полимеры), ряд таких металлов, как Be, Cu, Ag, Pb.

Парамагнетики характеризуются слабой намагниченностью под действием внешнего поля. К парамагнетикам относятся K, Na, Al, а также такие переходные металлы, как Mo, W, Ti.

Ферромагнетики обладают высокой магнитной восприимчивостью. Из всех металлов только четыре: железо, кобальт, никель и гадолиний – обладают высокими ферромагнитными свойствами.

Площадь внутри гистерезисной петли ферромагнетика характеризует энергетические потери на гистерезис или перемагничивание.

Для ферромагнитных материалов основными характеристиками являются остаточная индукция B_r , коэрцитивная сила H_c и магнитная проницаемость $\mu = B/H$. *Остаточной индукцией*, измеряемой в теслах ($1 \text{ Тл} = 10^4 \text{ Гс (гаусс)}$), называют магнитную индукцию, остающуюся в образце после его намагничивания и снятия магнитного поля. *Коэрцитивной силой*, измеряемой в амперах на метр (А/м), называют напряженность магнитного поля обратного знака, которая должна быть приложена к образцу для его размагничивания. Магнитная проницаемость μ , измеряемая в генри на метр ($1 \text{ Гн/м} = 10^7/4\pi \text{ Гс/Э}$), характеризует интенсивность намагничивания и определяется как тангенс угла наклона к первичной кривой намагничивания $B = f(H)$.

В зависимости от формы гистерезисной кривой и значений основных магнитных характеристик различают магнитотвердые и магнитомягкие сплавы. Магнитотвердые сплавы (рис. 18.1, а) характеризуются широкой петлей гистерезиса, высоким значением коэрцитивной силы H_c и применяются для изготовления постоянных магнитов. Магнитомягкие сплавы работают в условиях циклически изменяющихся магнитных полей и непрерывного перемагничивания. Они, наоборот, имеют узкую петлю гистерезиса, малые значения H_c и характеризуются небольшими потерями на гистерезис (рис. 18.1, б). Из них изготавливают сердечники трансформаторов, электродвигателей и генераторов, детали слаботочной техники, т. е. такие изделия, которые подвергаются многократному переменному намагничиванию.

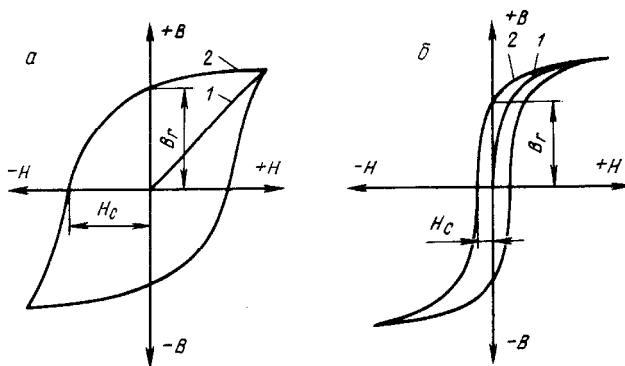


Рис. 18.1. Зависимость магнитной индукции B от напряженности магнитного поля H :

а – магнитотвердые материалы; б – магнитомягкие материалы; 1 – первичная кривая намагничивания; 2 – гистерезисная кривая намагничивания

Магнитотвердые материалы

Эта группа материалов должна обладать высокими значениями коэрцитивной силы и остаточной индукции, сохраняя высокий уровень этих свойств в течение длительного времени.

Для постоянных магнитов применяют высокоуглеродистые стали со структурой мартенсита, содержащие около 1 % С, дополнительно легированные хромом (3 %) ЕХ3, а также одновременно хромом и кобальтом ЕХ5К5, ЕХ9К15М2. Например, сталь ЕХ6К6 содержит 1 % С, 6 % Cr и 6 % Со. Легирующие элементы повышают магнитные характеристики, одновременно улучшая механическую и температурную стабильность постоянных магнитов. Эти стали подвергают нормализации, закалке и низкому отпуску.

Важнейшим легирующим элементом магнитных сплавов, способствующим максимальным значениям коэрцитивной силы, отсутствию размагничивания под действием вибрации и высоких температур, является кобальт.

Высокие магнитные свойства имеют сплавы Fe–Ni–Co, иначе называемые сплавами типа альнико или ЮНДК (табл. 18.1).

Маркируют эти сплавы теми же буквами, что и стали. Недостатком сплавов типа альнико являются их высокая твердость, хрупкость и плохая обрабатываемость. Поэтому магниты из них изготовляют литыми и обрабатывают шлифованием. Термическая обработка состоит из закалки с температуры 1250–1280 °С с определенной для каждого сплава скоростью охлаждения и отпуска при 580–600 °С. Магнитные свойства можно улучшить, если охлаждение после закалки проводить в сильном магнитном поле.

Т а б л и ц а 18.1

Химический состав и магнитные свойства некоторых литых сплавов типа альнико для постоянных магнитов (ГОСТ 17809–72)

Сплав*	Содержание элементов, %					Магнитные свойства (не менее)		
	Ni	Al	Co	Cu	Другие элементы	BH_{max} , кДж/м ³	H_c , кА/м	B_r , Тл
ЮНДК31ТЗБА	12–13,5	6,8–7,2	30,5–31,5	3,0–3,5	3–3,5 Ti; 0,9–1,1 Nb	32	92	1,15
ЮНДК40Т8АА	14–14,5	7,2–7,7	39–40,6	3–4	7–8 Ti; 0,1–0,2 Si	32	145	0,9
ЮНДК35Т5БА	14–14,5	6,8–7,2	34,5–35,5	3,3–3,7	0,8–1,1 Nb; 4,7–4,5 Ti	36	110	1,02
ЮНДК35Т5АА	14–14,5	7–7,5	34–35	2,5–3,0	5,0–5,5 Ti; 0,1–0,2 Si	40	115	1,05

* Буквы БА означают, что сплавы имеют столбчатую структуру, а буквы АА – монокристаллическую структуру.

Для изготовления небольших и точных по размерам магнитов из сплавов типа альнико применяют методы порошковой металлургии. По составу спеченные сплавы близки к литым, они легче обрабатываются, но по магнитным свойствам несколько им уступают.

Очень хорошие, но дорогие магниты изготавливают из сплавов с высоким содержанием кобальта, составляющим 25–50 %. Эти сплавы известны под названием пермендур (50 % Fe, 50 % Co), перминвар (45 % Ni, 25 % Co, 23 % Fe). Их обычно легируют небольшими добавками Mo, V или Cr. Недавно разработанный сплав гиперко 5-HS содержит 2 % V, 48,5 % Co, остальное – железо. К группе сплавов системы Fe–Cr–Co принадлежит один из новейших сплавов, так называемый кровак, способный заменить альнико. В последние годы созданы новые материалы с применением редкоземельных материалов, таких как самарий Sm, а также неодим Nd. Для повышения магнитных свойств магнитотвердые сплавы должны иметь неравновесную структуру, сопровождающуюся значительными внутренними напряжениями, и мелкое зерно. Это необходимо учитывать при разработке технологии порошкового спекания и термической обработки.

Магнитомягкие материалы

Основными требованиями к магнитомягким материалам являются низкие значения коэрцитивной силы и высокая магнитная проницаемость, а также малые потери при перемагничивании и на вихревые токи. Для удовлетворения этих требований металл должен обладать гомогенной структурой, быть чистым от примесей и включений и иметь крупнозернистое строение, свободное от внутренних напряжений, вызываемых наклепом.

В качестве магнитомягкого материала применяют технически чистое железо, в котором все примеси, особенно углерод, являются вредными. Содержание углерода не должно быть более 0,025 %. Для устранения наклепа и получения крупного зерна листовой металл подвергают высокотемпературному отжигу в безокислительной атмосфере. Технически чистое железо применяют для изготовления реле, сердечников, электромагнитов постоянного тока. Низкое удельное электрическое сопротивление увеличивает потери при перемагничивании. Поэтому его применение ограничивается устройствами с постоянным магнитным полем.

Более высокое электрическое сопротивление имеют электро-технические низкоуглеродистые стали, дополнительно легированные 0,8–4,8 % кремния. Кремний образует с α -железом легированный твердый раствор. Благодаря более высокому электриче-

скому сопротивлению снижаются потери на вихревые токи. Введение кремния одновременно повышает магнитную проницаемость, а благодаря росту зерна снижаются потери на гистерезис. Однако при содержании около 4 % Si происходит охрупчивание стали, что затрудняет получение тонколистового металла.

Листовую электротехническую сталь после прокатки подвергают высокотемпературному отжигу в вакууме или в атмосфере сухого водорода при 1100–1200 °С. Для уменьшения тепловых потерь сердечники из кремнистой стали изготавливают из тонких (менее 1 мм) листов с прослойками из изоляционных материалов.

Магнитные свойства кремнистой электротехнической стали приведены в табл. 18.2 (ГОСТ 21427–75).

В России принята цифровая маркировка электротехнической стали. Первая цифра определяет структуру и вид проката: 1 – горячекатаная изотропная; 2 – холоднокатаная изотропная; 3 – холоднокатаная анизотропная с кристаллической структурой направления [100]. Вторая цифра в марке определяет содержание кремния: 0 – < 0,4 %; 1 – 0,4–0,8 %; 2 – 0,8–1,8 %; 3 – 1,8–2,8 %; 4 – 2,8–3,8 %; 5 – 3,8–4,8 %. Третья цифра определяет потери на гистерезис и тепловые потери при определенном значении B и f . Например, при третьей цифре 1 удельные потери стали 1311 при

Таблица 18.2

Магнитные свойства легированной электротехнической тонколистовой стали (ГОСТ 21427–75)

Сталь	Толщина листа, мм	$P_{1,5/50}$, Вт/кг	B , Тл, при H , кА/м, не менее	
			2,5	30
Горячекатаная изотропная				
1311	0,50	6,1	1,48	1,95
1411	0,50	4,4	1,46	1,94
1511	0,50	3,5	1,46	1,90
Холоднокатаная изотропная				
2011	0,65	9,0	1,60	2,02
2111	0,65	10,0	1,58	2,0
2211	0,65	7,0	1,56	1,96
2311	0,65	5,8	1,52	1,96
2411	0,50	3,6	1,49	1,96
Холоднокатаная анизотропная				
3411	0,50	2,45	1,75	—
3416	0,28	0,89	1,9	—

$B = 1,5$ Тл и частоте тока $f = 50$ Гц составляют $P_{1,5/50} = 6,1$ Вт/кг. Четвертая цифра – код числового значения нормируемого параметра. Чем больше цифра, тем меньше удельные потери $P_{1,5/50}$.

Из сопоставления сталей 1411, 2411, 3411 (табл. 18.2) следует, что при одинаковых толщине листа и химическом составе наибольшие удельные потери имеет горячекатаная изотропная сталь, а наименьшие – холоднокатаная анизотропная.

Кристаллы α -железа характеризуются ярко выраженной анизотропией магнитных свойств. Ребро куба является осью наиболее легкого намагничивания. Получение в стали такой кристаллической структуры с одинаковой ориентировкой всех кристаллов, другими словами, получение текстурированной листовой стали (с ребровой текстурой) способствует повышению магнитной проницаемости параллельно направлению прокатки.

В холоднокатаной листовой стали с высоким содержанием кремния можно получить такое расположение кристаллитов, когда направление прокатки будет совпадать с направлением легкого намагничивания (ребро куба), а направление поперек прокатки в плоскости листа будет совпадать с диагональю $[110]$ плоскости элементарной кубической ячейки (рис. 18.2). По имени изобретателя такая текстура называется текстурой Госса (Goss-Texture).

Современная технология производства высших сортов электротехнической стали предусматривает ее выплавку с минимальным содержанием углерода и заданным содержанием кремния, прокатку листа в горячем состоянии на толщину около 2,5 мм, отжиг при 800 °С и холодную прокатку на толщину 0,35–0,50 мм. При большей холодной деформации (45–60 %) сталь получает текстурированную до 90 % структуру, при деформации около 10 % – малотекстурированную структуру. Если прокатка проводится только в горячем состоянии, то текстура не образуется и магнитные свойства вдоль и поперек прокатки будут одинаковы.

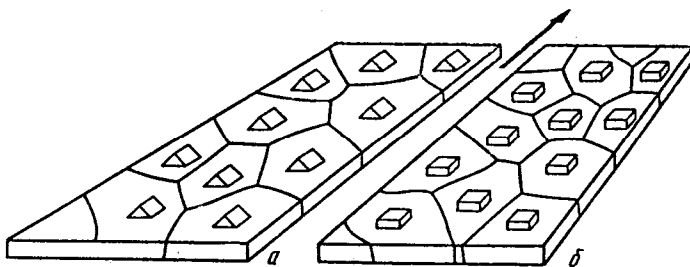


Рис. 18.2. Положение элементарных ячеек кристаллической решетки в листе с ребровой текстурой (текстурой Госса) (а) и кубической текстурой (б) (стрелкой показано направление прокатки)

Основными деталями таких электрических машин, как электродвигатели, генераторы, трансформаторы, дроссели и т. д., являются магнитопроводы, составленные из тонких листов трансформаторной стали (transformer steel).

После технологических операций (штамповки, резки и т. д.), необходимых для изготовления деталей магнитопроводов, во избежание наклепа и для укрупнения зерна проводят отжиг при 1100–1200 °С в атмосфере водорода.

Использование текстурированной электротехнической стали в производстве трансформаторов позволяет существенно снизить потери мощности и уменьшить размеры изделий.

Для работы в слабых магнитных полях, например в телекоммуникационных системах, применяют *пермаллоу*, представляющие собой Fe–Ni сплавы с определенными узкими пределами содержания никеля (около 79 %). Иногда их дополнительно легируют Mo и Cr, улучшающими способность сплавов к пластической деформации и их магнитную проницаемость. Высоконикелевые пермаллоу 79НМ, 81НМА характеризуются очень высокой магнитной проницаемостью в слабых полях, в десятки раз превышающей магнитную проницаемость чистого железа. Пермаллоу получают вакуумным переплавом, прокатывают на ленты и листы магнитопроводов, с последующим отжигом при 1100–1300 °С в вакууме или водороде.

Для работы в слабых полях (радио, телефон) разработан заменитель дорогих пермаллоев – сплав альсифер, содержащий 5,4 % Al, 9,6 % Si, остальное железо. Из-за хрупкости альсифера изделия из него изготавливают в виде тонкостенных отливок или методом порошковой металлургии.

Для высокочастотной техники необходимы материалы с чрезвычайно высоким электросопротивлением, сохраняющие высокую магнитную проницаемость в широком частотном диапазоне. Этим требованиям отвечают *ферриты* (не путать с ферритом в сплавах железа!), являющиеся полученной спеканием магнитной керамикой, состоящей из Fe_2O_3 и оксидов таких металлов, как MnO, MgO, ZnO, Li_2O . Фактически ферриты являются полупроводниками, их электросопротивление на 6–12 порядков превышает электросопротивление железа. Благодаря этому даже при самых высоких частотах они имеют незначительные потери от вихревых токов.

В ряде случаев для электромашиностроения необходимы немагнитные материалы. В качестве заменителей бронзы, латуни и других сплавов цветных металлов применяют немагнитные стали и чугуны, имеющие аустенитную структуру. Такая структура обеспечивается высоким содержанием марганца и никеля, расширяю-

щих γ -область структурной диаграммы. Парамagnetными свойствами обладают стали марок 12X18H10T, 10X14Г14Н4Т, 40Г14Н9Ф2, 40X14Н9Г3ЮФ2 и др.

Электротехнические сплавы (ГОСТ 21427–75)

Стали и сплавы этого типа используют либо для преобразования электрической энергии в тепловую, либо, наоборот, в качестве материалов, имеющих минимальное электросопротивление. Первая группа электротехнических сплавов имеет высокое электросопротивление и используется для изготовления электронагревательных элементов и реостатов.

Сплавы с высоким электросопротивлением представляют собой твердые растворы высокой концентрации, у которых электросопротивление меняется по криволинейному закону. Электросопротивление сплавов на основе твердого раствора намного выше электросопротивления чистых компонентов (рис. 18.3). Значения этой характеристики не должны существенно меняться при изменении температуры.

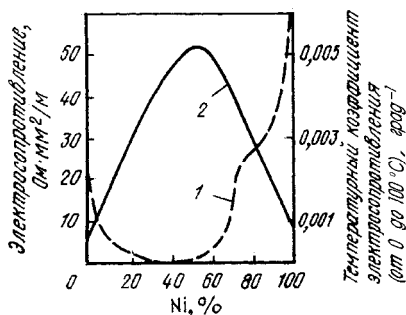
В качестве реостатных сплавов применяют сплавы на основе меди с добавками Ni, Mn и Zn. Медноникелевые сплавы с 40–50 % Ni (константан МНМц40-1,5, копель МНМц45-0,5) имеют максимальное электросопротивление, которое почти не меняется с температурой. Их максимальная рабочая температура во избежание окалинообразования не должна быть выше 500 °С.

Окалиностойкость определяет срок службы нагревательных элементов печей и приборов, имеющих значительно более высокую температуру. Для нагревателей применяют ферритные стали, легированные Cr и Al (хромали), а также сплавы на основе хрома и никеля, например нихром Х20Н80, содержащий около 20 % Cr и 80 % Ni. Его допустимая рабочая температура составляет не менее 1150 °С. Молибденовые нагреватели, хотя и имеют более высокую температуру эксплуатации (до 1500 °С), но из-за низкой жаростойкости могут работать только в вакууме или в среде инертных газов.

Для изготовления термопар необходима проволока не только с высокой жаростойкостью, но и с прямолинейной зависимостью

Рис. 18.3. Электрические свойства сплавов Cu–Ni:

1 – температурный коэффициент электросопротивления; 2 – электросопротивление



электродвижущей силы от температуры. В качестве материала для электродов термопар применяют проволоку из платины (первый электрод) и сплава платины с 10 % Rh (второй). Такие термопары можно использовать для измерения высоких температур вплоть до температуры жидкой стали. Для измерения более низких температур (до 1000 °С) применяют сплавы Ni с 2 % Al (алюмель) и Ni с 10 % Cr (хромель).

В качестве проводниковых материалов применяют не сплавы, а чистые металлы, такие как медь, алюминий, реже – серебро. Проводниковые металлы должны содержать минимальное количество примесей, так как легирование повышает электросопротивление. Особую группу проводниковых материалов составляют сверхпроводники.

18.2. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ И СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Сверхпроводимость

С понижением температуры наблюдается монотонное падение электросопротивления. Вблизи абсолютного нуля у многих металлов и сплавов происходит резкое падение электросопротивления, и они становятся сверхпроводниками (рис. 18.4).

Сверхпроводимость – способность материалов не оказывать сопротивления электрическому току при температурах ниже характерной для них критической температуры T_k .

Впервые сверхпроводимость обнаружил в 1911 г. голландский ученый Гейке Камерлинг-Оннес, который наблюдал скачкообразное исчезновение сопротивления ртути до неизмеримо малой величины при температуре 4,2 К (рис. 18.5).

К настоящему времени сверхпроводимость обнаружена у большинства чистых металлов, причем сверхпроводящее состояние легче всего возникает в металлах с низкой обычной проводимостью. Открыто и изучено около трех тысяч сверхпроводящих

сплавов и интерметаллических соединений, и их число непрерывно растет. Чистые металлы принято относить к сверхпроводникам первого рода, а сплавы и соединения – к сверхпроводникам второго рода.

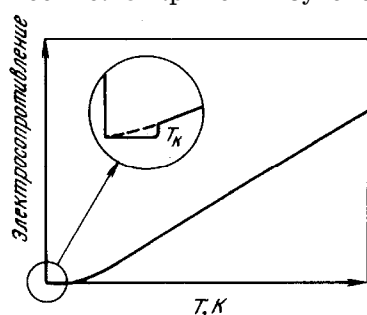
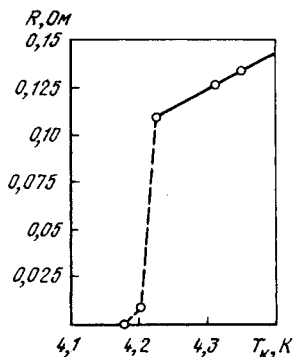


Рис. 18.4. Влияние температуры на электросопротивление сверхпроводящих материалов

Рис. 18.5. Эффект сверхпроводимости ртути в эксперименте Камерлинг-Оннеса (1911 г.)



Напряженность магнитного поля в объеме сверхпроводников при температурах ниже критической равна нулю. Металл становится диамагнетиком — материалом, приобретающим во внешнем магнитном поле магнитный момент, направленный против намагничивающего поля. Поэтому при переходе материала в сверхпроводящее состояние внешнее магнитное поле "выталкивается" из его объема и остается лишь в тонком поверхностном слое толщиной около 10^{-5} мм. Это явление называется *эффектом Мейснера*.

Подтверждением того, что сверхпроводник становится диамагнетиком, является известный эффектный опыт свободного парения постоянного магнита над сверхпроводящей свинцовой пластиной. По преданию гроб с телом пророка Магомета висел в пространстве без всякой поддержки, поэтому этот опыт называют экспериментом с "магометовым гробом".

Перевод материала в сверхпроводящее состояние связан с фазовым переходом. Новое фазовое состояние характеризуется тем, что свободные электроны перестают взаимодействовать с ионами кристаллической решетки и вступают во взаимодействие между собой. Электроны с противоположными спинами объединяются в пары, и результирующий спиновый момент становится равным нулю. Электронные пары называют куперовскими по имени Леона Купера, впервые показавшего, что сверхпроводимость в металлах связана с их образованием.

В обычном, неспаренном состоянии электроны рассеиваются на примесях, имеющихя в металле, или на тепловых колебаниях кристаллической решетки — фононах. Рассеивание электронов приводит к возникновению электрического сопротивления. Куперовские пары не рассеиваются, так как энергия фононов, которую пара может получить от взаимодействия с ними или дефектами решетки при криогенных температурах, слишком мала. Не испытывая рассеяния, куперовские пары движутся сквозь решетку кристалла без сопротивления, что и приводит к явлению сверхпроводимости.

Сверхпроводящее состояние может быть разрушено как при нагреве материала до температуры выше критической, так и в результате воздействия сильных внешних магнитных полей с напряженностью H_k , превышающей критическое значение. Крити-

ческое магнитное поле подобно критической температуре является основной характеристикой сверхпроводящего материала. При превышении T_k или H_k происходит скачкообразное восстановление электросопротивления, и магнитное поле проникает в металл.

Одним из главных преимуществ сверхпроводников является возможность достижения высоких плотностей тока. Чем выше плотность тока, тем компактнее приборы, меньше расход дорогостоящих сверхпроводящих материалов и меньше масса, которую необходимо охлаждать. Высокая плотность тока позволяет снизить капитальные и эксплуатационные расходы установок на сверхпроводниках.

Сверхпроводящие материалы и технология их производства

Из всех чистых металлов, способных переходить в сверхпроводящее состояние, наивысшую критическую температуру перехода имеет ниобий ($T_{кр} = 9,2$ К). Однако для ниобия характерны низкие значения критического магнитного поля (около 0,24 Тл), что недостаточно для его широкого применения. Хорошим сочетанием критических параметров T_k и B_k отличаются сплавы и интерметаллидные соединения ниобия с цирконием, титаном, оловом и германием. В табл. 18.3 приведены критические параметры сверхпроводников, представляющих практический интерес.

Сплавы и соединения ниобия переходят в сверхпроводящее состояние при достаточно высоких температурах. Они могут выдерживать довольно сильные магнитные поля и характеризуются высокой плотностью тока. В жидком гелии при внешнем поле с индукцией 2,5 Тл критическая плотность тока составляет: для Nb – Zr – 1 кА/мм²; для Nb – Ti – 2,5 кА/мм²; Nb₃Sn – 17 кА/мм²; V₃Ga – 5 кА/мм².

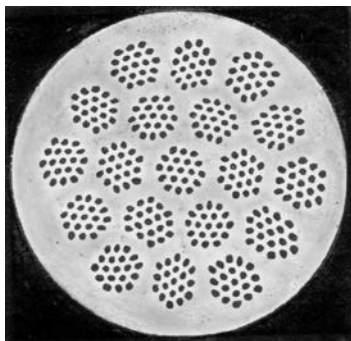
К наиболее распространенным сверхпроводящим материалам относится сплав Nb (основа) с 46,5 % Ti (по массе). Этот сплав

Таблица 18.3

Критические параметры сверхпроводящих материалов

Сверхпроводящий материал	Критические параметры		Сверхпроводящий материал	Критические параметры	
	T_k , К	B_k , Тл, при $T_k = 4,2$ К		T_k , К	B_k , Тл, при $T_k = 4,2$ К
Nb – Zr	9–11	7–9	Nb ₃ Ga	20,2	34
Nb – Ni	8–10	9–13	Nb ₃ Ge	23,2	37
Nb ₃ Sn	18,0	22–25	V ₃ Ga	14,5–15,0	21
Nb ₃ Al _{1-x} Ge _x	20,3–20,5	40	V ₃ Si	17,0	23

Рис. 18.6. Поперечное сечение многожильного сверхпроводящего композита с 361 ниобий-титановой жилой в медной матрице



отличается высокой технологичностью, из него обычными методами плавки, обработки давлением и термической обработки можно изготавливать проволоку, кабели, шины. Интерметаллиды, хотя и обладают более высокими критическими параметрами, имеют высокую хрупкость, что затрудняет изготовление из них длинномерных проводов традиционными методами металлургической технологии.

При изготовлении сверхпроводящего кабеля в бруске меди просверливают множество отверстий и в них вводят Nb – Ti тонкие стержни. Брусек протягивают в тонкую проволоку, вновь разрезают ее на куски, которые снова вводят в новые бруски. Повторяя многократно эту операцию, получают кабель с большим числом сверхпроводящих жил, из которого делают катушки для электромагнитов (рис. 18.6).

Если в какой-либо жиле сверхпроводимость случайно нарушится, то высокая электро- и теплопроводность медной матрицы дает возможность осуществить термическую стабилизацию сверхпроводника в докритическом режиме.

Применение хрупких интерметаллидов значительно усложняет изготовление кабеля. Для получения проводов из сверхпроводящего соединения Nb_3Sn применяют так называемую бронзовую технологию, основанную на селективной твердофазной диффузии. Тонкие нити пластичного ниобия запрессовывают в матрицу из бронзы, содержащую 10–13 % Sn. В результате многократного волочения и повторяющихся запрессовок с промежуточными отжигами и последующей термической обработки происходит диффузия олова в ниобий и на его поверхности образуется тонкая пленка Nb_3Sn . Из-за ничтожной растворимости медь в ниобий практически не диффундирует. Схема бронзовой технологии представлена на рис. 18.7. Полученные провода достаточно пластичны, легко гнутся и укладываются плетением в кабель, сохраняя целыми пленки Nb_3Sn .

Для получения сверхпроводящих лент из соединений интерметаллидов кроме того применяют метод химического осаждения из газовой фазы. Его использование позволяет синтезировать соединение Nb_3Ge , имеющее наиболее высокую критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние.

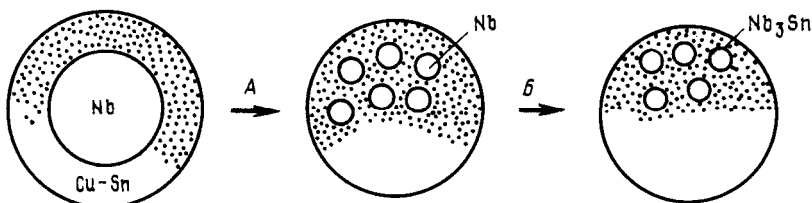


Рис. 18.7. Схема бронзовой технологии изготовления многожильных проводов на основе Nb_3Sn :

А – сборка, волочение и отжиг; Б – термообработка

Простота изготовления, благоприятное сочетание электрических и механических свойств и сравнительно низкая стоимость позволяют рекомендовать сверхпроводники на основе твердого раствора $Nb - Ti$ в качестве основных материалов до $B_k = 8$ Тл при $T_k = 4,2$ К. В более сильных полях, когда плотность тока существенно падает, целесообразно использовать интерметаллические соединения типа Nb_3Sn .

В конце 1980-х годов была открыта высокотемпературная сверхпроводимость в керамических материалах.

В 1986 г. швейцарские физики Дж. Беднорц и К. Мюллер впервые получили сверхпроводящие керамические оксидные образцы системы $La - Ba - Cu - O$ с температурой перехода в сверхпроводящее состояние $T_k = 35$ К. За это открытие, положившее начало исследованию высокотемпературной сверхпроводимости, в 1987 г. они были удостоены Нобелевской премии по физике. Позднее на иттриевых керамиках системы $Y - Ba - Cu - O$ в Ки-

тае, США, Японии и России была достигнута температура сверхпроводящего перехода T_k около 90 К, дающая возможность использовать дешевый и доступный жидкий азот в качестве хладагента (рис. 18.8). Керамика на основе соединений оксида меди с оксидом стронция, висмута и щелочноземельных элементов, например состава

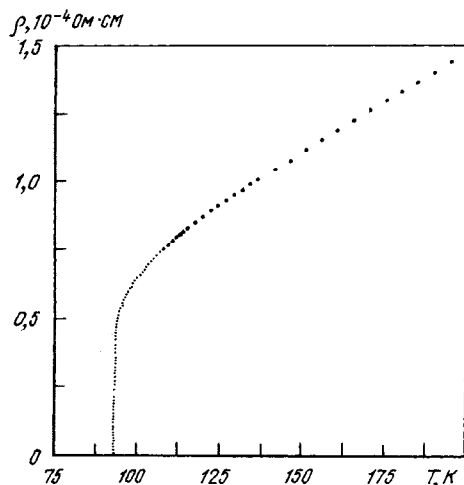


Рис. 18.8. Сверхпроводящий переход электрического сопротивления монокристалла $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, где $0 < x < 0,5$

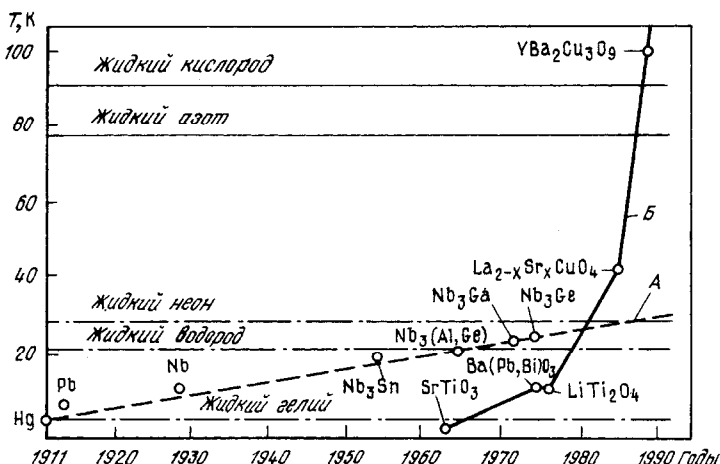


Рис. 18.9. Динамика разработок сверхпроводников:

А – металлические материалы; Б – керамика

$2\text{SrO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CuO}$, имеет еще более высокую T_K – до 100–115 К. В настоящее время исследователями ряда стран разработано большое число керамических материалов с переходом при температурах 250 К и даже при комнатной температуре. Значительная часть разработанных материалов характеризуется нестабильностью и большой хрупкостью. Динамика разработок сверхпроводящих материалов представлена на рис. 18.9.

Поиск новых сверхпроводников продолжается, хотя пока проблема остается чисто научной. В перспективе необходимо разработать технологию производства и применения высокотемпературных сверхпроводников.

Перспектива использования сверхпроводящих материалов

Наиболее важными областями применения сверхпроводников является создание сильных магнитных полей, получение и передача электроэнергии.

Соленоид из сверхпроводящего материала может работать без подвода энергии извне сколь угодно долго, поскольку однажды возбужденный в нем ток не затухает. Поддержание соленоида в сверхпроводящем состоянии не требует больших энергетических затрат. При нулевом сопротивлении легко решается проблема теплоотвода. Кроме того, сверхпроводящие магниты намного компактнее обычных. Каждый килограмм массы сверхпроводящего магнита создает магнитное поле, эквивалентное

по силе полю 20-тонного электромагнита с железным сердечником.

Сверхпроводящие магниты используют для исследований в области физики высоких энергий, создания мощных магнитных кольцевых ускорителей частиц и систем управления движением пучков частиц на выходе из ускорителя. Сверхпроводящие магнитные системы применяют в жидководородных пузырьковых камерах, в которых по кривизне траекторий от пузырьков вскипающей жидкости определяют знак заряда и импульс пролетающих частиц.

Проблемы термоядерной энергетики не могут быть решены без применения мощных сверхпроводящих магнитов. Для осуществления управляемого термоядерного синтеза ядер гелия из ядер дейтерия и трития необходимо удерживать в реакционном пространстве горячую тритий-дейтериевую плазму, нагретую до 10^8 – 10^9 °С. Только сверхпроводящие магниты способны создать поля такой мощности. Наиболее перспективными термоядерными реакторами являются установки типа "Токамак", интенсивно разрабатываемые исследователями в разных странах, в том числе России, США, Японии.

В ближайшем будущем большой вклад в решение энергетической проблемы возможен с использованием МГД-генераторов за счет повышения термодинамического коэффициента полезного действия тепловых электростанций. Ионизированные горячие продукты сгорания топлива в виде низкотемпературной плазмы с температурой около 2500 °С пропускают с большой скоростью через сильное магнитное поле (рис. 18.10). Образовавшуюся электроэнергию снимают электродами, расположенными вдоль плазменного канала. Таким образом, с помощью МГД-генератора осуществляется прямое преобразование тепловой энергии в электрическую.

Эффект сверхпроводимости может быть использован для изготовления сверхпроводящих генераторов электроэнергии значительно большей единичной мощности, чем применяемые генераторы традиционной конструкции. Ротор генератора представляет собой экранированный в тепловом и электромагнитном отношении вращающийся криостат с заключенной в нем

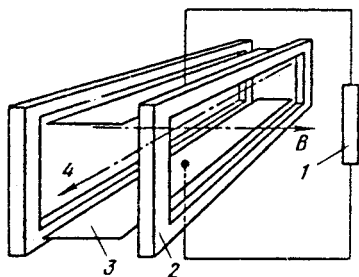
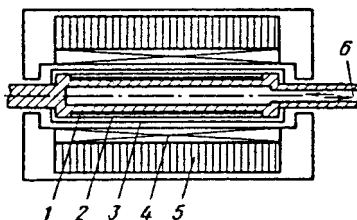


Рис. 18.10. Принципиальная схема МГД-генератора:

1 – потребитель; 2 – соленоид; 3 – электрод;
4 – поток плазмы

Рис. 18.11. Принципиальная схема синхронного генератора со сверхпроводящей обмоткой возбуждения:

1 – обмотка возбуждения; 2 – экран; 3 – внешний цилиндр; 4 – обмотка якоря; 5 – магнитная экранировка; 6 – охлаждение гелием



сверхпроводящей обмоткой возбуждения. Криостатирование обмотки возбуждения осуществляется по замкнутому циклу жидким гелием при температуре кипения 4,2 К (рис. 18.11). Сверхпроводящие турбогенераторы имеют более высокий коэффициент полезного действия при меньших размерах и в три раза меньшей массе.

В перспективе передачу энергии большой мощности целесообразно осуществлять с помощью сверхпроводящих кабельных подземных линий. Расчеты показали, что по сверхпроводящему кабелю толщиной в руку можно пропускать всю пиковую мощность, вырабатываемую электростанциями США. Из технико-экономического анализа следует, что при передаче энергии большой мощности (порядка 3–4 ГВ · А) благодаря малой удельной материалоемкости и меньшей ширине трассы сверхпроводящий кабель будет в 2–3 дешевле обычного. При этом он характеризуется большей пропускной способностью и меньшими потерями.

Принципиально конструкции сверхпроводящих кабелей постоянного и переменного тока не отличаются друг от друга (рис. 18.12).

Сверхпроводящие кабели имеют поперечное сечение в виде ряда многослойных труб с вакуумной изоляцией между ними. Внутренние трубы покрыты слоем сверхпроводящего материала

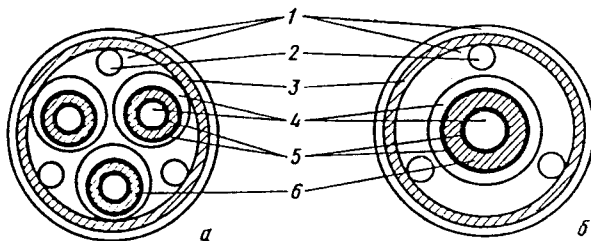


Рис. 18.12. Схема сечения сверхпроводящих кабелей трехфазного тока с коаксиальными парами проводников (а) и постоянного тока с концентрически расположенными проводниками (б):

1 – вакуумированное пространство; 2 – каналы для жидкого азота; 3 – термостатирующая изоляция; 4 – каналы для жидкого гелия; 5 – сверхпроводник; 6 – электрическая изоляция

толщиной около 0,3 мм и заполнены жидким гелием. В качестве сверхпроводника может быть использован сплав ниобия с титаном или цирконием. Кабели подобной конструкции прошли производственные испытания в России, США и Японии.

Сверхпроводимость позволяет также решить проблему запаса электроэнергии впрок с выдачей ее при пиковых нагрузках. Индуктивный накопитель энергии представляет собой тороидальный криостат диаметром несколько метров, по виткам обмотки которого практически без потерь циркулирует ток.

Обычный железнодорожный поезд, движущийся по стальным рельсам, имеет принципиальный предел скорости около 350 км/ч. При его превышении нарушается надежное сцепление колес с рельсами, резко возрастает сила аэродинамического сопротивления, появляется "токосъемный барьер", препятствующий нормальному функционированию системы подвески контактного провода вследствие слишком больших вибраций.

Использование эффекта сверхпроводимости позволяет создать поезд без колес с магнитной подвеской и тягой – поезд на магнитной подушке (рис. 18.13). В днище вагонов поезда установлены

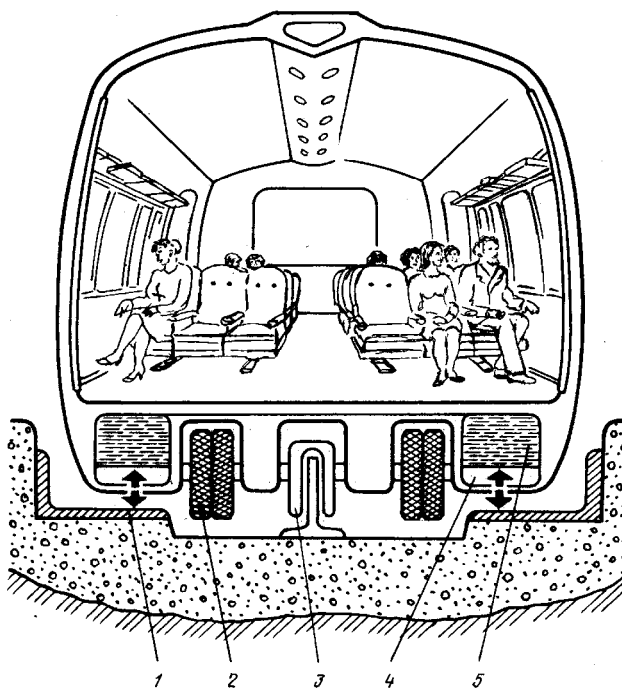


Рис. 18.13. Эскиз магнитоплана

сверхпроводящие электромагниты 4, охлаждаемые жидким гелием 5. При движении поезда в алюминиевых полосах-рельсах 1 наводятся токи, в свою очередь создающие магнитные поля. Согласно правилу Ленца, магнитное поле индуцированного тока противоположно по направлению внешнему магнитному полю, и между магнитом и алюминиевой полосой возникают силы отталкивания, приподнимающие вагон над эстакадой. Применение сверхпроводящих магнитов позволяет поднять вагон над дорогой на высоту более 100 мм.

Тяга создается с помощью линейного бесконтактного электродвигателя. Линейный двигатель 3 можно представить как модификацию обычного вращающегося двигателя, который разрезали вдоль образующей, развернули и уложили на плоскости. На полотно дороги между алюминиевыми полосами проложен третий активный рельс, который играет роль статора, а сверхпроводящая катушка вагона – ротора. Вдоль пути движется тянущая поезд магнитная волна, скорость которой пропорциональна частоте переменного тока в рельсе.

Колеса в поезде на магнитной подушке используются, как в самолете, только для разгона и торможения. По аналогии такие поезда называют магнитопланами.

В Японии проложена скоростная магистраль между Токио и Осакой протяженностью 500 км, по которой курсируют сверхпроводниковые поезда со скоростью 500 км/ч.

Криогенные сверхпроводящие материалы, находящие применение в электродвигателях и трансформаторах, позволяют уменьшить их объем, снизить массу на 80 %, довести коэффициент полезного действия при этом до 98 %.

Вращающийся сверхпроводящий шар из сплавов ниобия при взаимодействии с внешним магнитным полем способен парить без опор в воздухе или в вакууме. Такой шар является идеальным ротором гироскопа – основного прибора для ориентации космических кораблей.

Криогенные сверхпроводники используют в магнитных насосах, позволяющих перекачивать магнитные поля из больших объемов в малые, тем самым увеличивая их напряженность H . Разработан проект реактивной подводной лодки без гребного винта с магнитогидродинамическим двигателем (рис. 18.14). Ток, проходящий через сверхпроводящие обмотки, порождает магнитное поле, бегущее от носа лодки к корме. В заполненном водой кольцевом канале, расположенном между внешним и внутренним корпусом лодки, индуцируются токи. Взаимодействие этих токов с магнитным полем сверхпроводника создает силу,двигающую лодку. Расчетная скорость хода реактивной подводной лодки может составить не менее 90 км/ч.

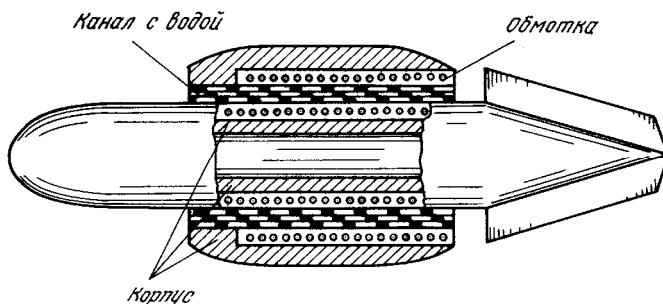


Рис. 18.14. Схема реактивной подводной лодки с МГД-двигателем

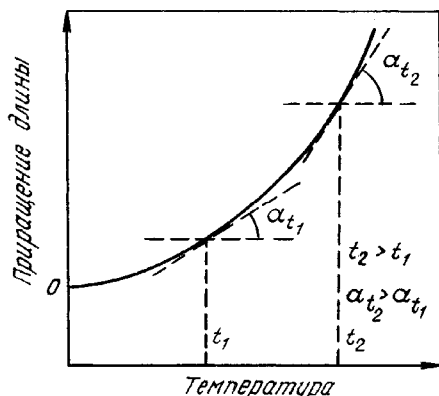
Сильные магнитные поля криогенных сверхпроводящих устройств позволяют защищать космические корабли от повышенной радиации.

Перечень применений сверхпроводящих криогенных систем не исчерпывается приведенными примерами. Столь широкий спектр использования явления сверхпроводимости и особых свойств сверхпроводящих материалов говорит о создании новой области техники, имеющей огромные перспективы.

18.3. СПЛАВЫ С ОСОБЫМИ ТЕПЛОВЫМИ И УПРУГИМИ СВОЙСТВАМИ

Общие сведения

Для ряда отраслей машиностроения и приборостроения необходимо применение материалов со строго регламентированными значениями в определенных температурных интервалах эксплуатации таких физических свойств, как температурные коэффициенты линейного расширения α (ТКЛР) и модуля нормальной упругости β (ТКМУ). Эти коэффициенты определяют характер изменения размеров детали и модуля упругости сплава при нагреве.



ТКЛР сплава определяют с помощью дилатометра по относительному удлинению образца в заданном температурном интервале.

Рис. 18.15. Кривая расширения сплавов при повышении температуры

Согласно правилу Курнакова, в том случае, если компоненты образуют твердый раствор, то ТКЛР сплава изменяется по криволинейной зависимости внутри пределов, ограниченных значениями ТКЛР этих чистых компонентов. Коэффициент линейного расширения α возрастает с повышением температуры (рис. 18.15). Однако сплавы Fe – Ni не подчиняются общим закономерностям. В области концентраций от 30 до 45 % никеля для них характерны аномалии, связанные с инварным эффектом (рис. 18.16). Самое низкое значение ТКЛР в диапазоне температур от -100 до $+100$ °C имеет сплав, содержащий 36 % Ni. Этот сплав был открыт Гийомом в 1897 г. и назван *инваром* (лат. *invariabilis* – неизменный) из-за минимальных значений коэффициента теплового расширения.

Для металлов с кубической кристаллической решеткой ТКЛР изотропен. Его значения не зависят от направлений кристаллической решетки и преимущественной ориентации текстуры. Термический коэффициент объемного расширения втрое превышает ТКЛР.

Для сплавов Fe – Ni инварного состава, помимо низких значений ТКЛР, характерна еще одна аномалия – аномалия термического коэффициента модуля упругости (ТКМУ). В любых твердых телах, в том числе металлах, при нагреве наблюдается уменьшение модуля упругости, являющегося мерой сил межатомных связей. В сплавах с инварным эффектом модуль упругости растет или остается постоянным с повышением температуры. Характерно, что максимальной величиной ТКМУ обладает тот же Fe – Ni сплав с самым низким значением ТКЛР, содержащий 36 % Ni (рис. 18.17). Подбор определенного химического состава позволяет разработать

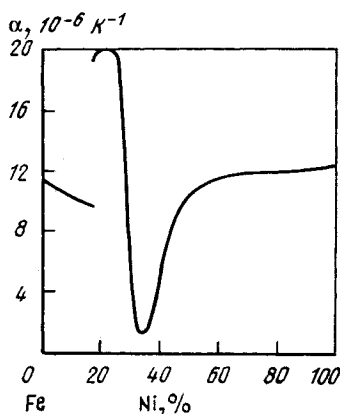


Рис. 18.16. Температурный коэффициент линейного расширения сплавов Fe – Ni

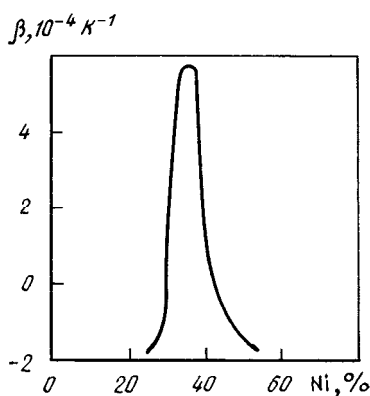


Рис. 18.17. Температурный коэффициент модуля упругости сплавов Fe – Ni

сплавы, модуль упругости которых практически не зависит от температуры. Сплавы, сохраняющие постоянство модуля упругости в широком интервале температур, называют *элинварами*. Природа аномального изменения ТКЛР инварных сплавов, так же как и модуля нормальной упругости, имеет ферромагнитное происхождение.

В ферромагнитных Fe – Ni сплавах инварного типа велик уровень объемной магнитострикции – увеличения объема за счет внутреннего магнитного поля. При нагреве происходит уменьшение магнитострикционной составляющей объема. Выше температуры точки Кюри магнитострикционные деформации полностью исчезают в связи с переходом металла в парамагнитное состояние.

ТКЛР ферромагнетиков определяется формулой:

$$\alpha = \alpha_0 - \Delta,$$

где α_0 – нормальный коэффициент линейного расширения, определяемый энергией связи атомов; Δ – составляющая ТКЛР, обусловленная магнитострикцией парапроцесса.

Нормальная составляющая ТКЛР при нагреве растет вследствие уменьшения энергии связи атомов. Этот рост компенсируется уменьшением магнитострикции в результате снижения намагниченности, как следствие усиления тепловых колебаний атомов.

В итоге при нагреве до температуры точки Кюри объем инварных сплавов мало меняется. ТКЛР для некоторых сплавов может даже приобретать отрицательные значения и их объем даже уменьшается.

Внешние растягивающие напряжения действуют на Fe – Ni ферромагнетики инварного состава подобно магнитному полю и также способствуют проявлению объемной магнитострикции, обычно называемой в этом случае механострикцией. Высокий уровень механострикции в элинварных сплавах способствует аномальному изменению модуля упругости при нагреве. Влияние нагрева на модуль упругости элинварных сплавов может быть описано формулой $E_t = E_0(1 + \beta t)$, где E_0 – модуль упругости обычных сплавов, β – температурный коэффициент модуля нормальной упругости. В элинварных сплавах этот коэффициент всегда имеет положительное значение.

Снижение модуля упругости при нагреве обычных сплавов компенсируется составляющей за счет механострикции, что в итоге способствует стабилизации модуля упругости в широком температурном диапазоне.

Для обеспечения стабильности температурного коэффициента линейного расширения и модуля упругости для каждого конкретного случая необходимо применение сплавов строго определенного химического состава. Такие сплавы обычно называют *прецизи-*

онными сплавами (от франц. слова *précision* – точность), т. е. отличающимися высокой точностью химического состава.

Сплавы с регламентируемым температурным коэффициентом линейного расширения

Области применения сплавов с заданным ТКЛР приведены ниже:

Интервал значений ТКЛР, 10^{-7} K^{-1}	Область использования
0–20	Измерительные приборы, геодезические измерительные ленты, регуляторы расширения, компенсационные элементы, компоненты термобиметаллов, криогенная техника
50–80	Регуляторы расширения, компоненты термобиметаллов, спаи с тугоплавким стеклом, металлокерамические соединения, материал сердцевины проволоки с медной оболочкой
80–110	Спаи с низкоплавким стеклом
180–210	Регуляторы расширения, компоненты термобиметаллов

Основным представителем сплавов с минимальным ТКЛР является сплав 36Н. Инвар имеет самые низкие значения α в интервале температур от -100 до $+100$ °С. Благодаря высокому уровню механических свойств и технологичности инвар используется в качестве конструкционного материала для деталей, от которых требуется постоянство размеров при меняющихся температурных условиях эксплуатации. Из инвара изготавливают жесткозакрепленные трубопроводы сложной пространственной формы, перекачивающие сжиженные газы в криогенных установках. Малая величина ТКЛР позволяет уменьшить напряжения в трубопроводах и предотвратить возможность их разрушения. Отпадает необходимость установок сильфонных узлов для компенсации деформации, что упрощает конструкцию и делает ее более надежной.

Для обеспечения минимально возможного ТКЛР и наибольшей стабильности размеров содержание углерода в сплавах инварного состава не должно превышать 0,05 %. Более высокое содержание углерода приводит к изменению параметров кристаллической решетки и магнитострикции парапроцесса. Для сплавов со стеклом повышенное содержание углерода приводит к выделению CO_2 в процессе впаивания и образованию газовых пузырей в стекле.

В табл. 18.4 приведены составы и свойства сплавов с регламентированными значениями ТКЛР, нашедших наибольшее применение. Значения ТКЛР приведены в состоянии после отжига при температуре ~ 900 °С с последующим медленным охлаждением.

Таблица 18.4

**Состав и свойства Fe – Ni сплавов с регламентированным ТКЛР
(ГОСТ 10994–74)**

Названия сплавов	Марка сплава	Массовая доля элементов, %			Тепловые свойства	
		Ni	Co	Cu	Интервал температур, °С	α , 10^{-6} K^{-1}
Инвар	36Н	35–37	–	–	20–80	1,5
Суперинвар	32НҚД	31,5–33	3,3–4,2	0,6–0,8	20–100	1,0
Ковар	29НҚ	28,5–29,5	17–18	–	20–400	4,5–5,2
Платинит	47НД	46–48	–	4,5–5,5	20–400	9,2–10,0

ТКЛР сплавов зависит от предварительной обработки. Минимальное значение коэффициента α инвара достигается после закалки от 830 °С, в результате которой примеси переходят в твердый раствор, и отпуска при 315 °С. Холодная деформация также способствует снижению ТКЛР. В результате комбинации обеих обработок α становится почти равным нулю.

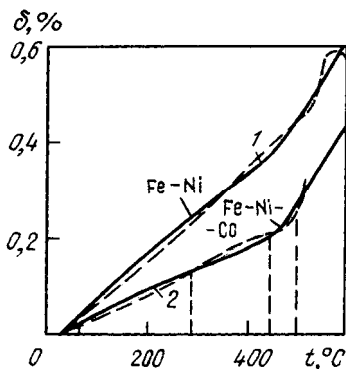
Замена части никеля равным количеством кобальта и легирование малыми добавками меди позволяет дополнительно снизить ТКЛР инвара. Такой сплав называют *суперинваром*.

В электровакуумных газоразрядных и полупроводниковых приборах широко используют спаи металлов с такими диэлектриками, как стекло и керамика. Для обеспечения герметичности и вакуумной плотности спаев необходимо соответствие ТКЛР материалов соединяемой пары в эксплуатационном интервале температур. Во избежание напряжений и трещин значение ТКЛР сплава должно быть максимально приближено к ТКЛР диэлектрика и строго регламентировано. Для определения пригодности спаев металлов со стеклом используют чувствительный метод – измерение в поляризованном свете упругих напряжений, имеющихся в спае.

Состав сплавов для пайки и сварки со стеклом подбирают таким образом, чтобы ТКЛР стекла и металла были близки во всем интервале температур вплоть до размягчения стекла. Ковар применяют для соединения с термостойкими стеклами, а платинит – с обычными легкоплавкими стеклами, применяемыми в электровакуумной промышленности. На рис. 18.18 приведен характер линейного расширения двух разных сортов стекла и соответствующих им сплавов.

Стали с определенным тепловым расширением служат также для изготовления термобиметаллов, когда слой с низким тепловым расширением ("пассивный слой") путем прокатки надежно соединяют с другим слоем, обладающим более высоким тепловым расширением ("активный слой"). Биметаллические пластины

Рис. 18.18. Температурные зависимости относительного изменения длины легко- (1) и тугоплавкого (2) стекла и соответствующих сплавов Fe – Ni и Fe – Ni – Co



используют в качестве терморегулятора в приборостроении. Нагрев такой пластинки приводит к ее искривлению, позволяющему разомкнуть электрическую цепь.

Основным свойством термобиметаллов является термочувствительность, т. е. способность изгибаться при изменении температуры. В качестве пассивной составляющей обычно применяют инвар 36Н с $\text{ТКЛР} = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, а в качестве активной – Fe – Ni сплавы с ТКЛР около $20 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, содержащие 8–27 % Ni, дополнительно легированные Cr, Mn, Mo.

Сплавы с постоянным модулем упругости

Сплавы с заданными свойствами упругости, помимо низких значений ТКМУ, должны обладать высоким сопротивлением малым пластическим деформациям и релаксационной стойкостью в условиях статического и циклического нагружения.

Для чистого железоникелевого сплава даже при небольших колебаниях концентрации никеля, неизбежных в сталеплавильном производстве, уровень ТКМУ становится нестабильным и претерпевает значительные изменения.

Легирование хромом повышает стабильность сплава. Элинвар, содержащий 36 % Ni и 12 % Cr, характеризуется такими же значениями ТКМУ, как и чистый Fe – Ni сплав, но менее зависящими от возможных отклонений в концентрации никеля. Однако он имеет более низкие механические свойства, которые нельзя улучшить термической обработкой из-за стабильности аустенитной структуры. Кроме того, температура Кюри этого сплава составляет около 100°C , что ограничивает температурный интервал его применения.

Для повышения температуры Кюри в элинварах увеличивают концентрацию никеля, а для улучшения механических свойств элинвары дополнительно легируют титаном, алюминием или бериллием и подвергают двойной закалке от $900\text{--}950^\circ\text{C}$ в воду и старению при $600\text{--}700^\circ\text{C}$ в течение 4 ч (табл. 18.5).

После первой закалки элинварные сплавы высокопластичны. Относительное удлинение сплава 42НХТЮ составляет не менее 30 %, сплава 44НХТЮ – не менее 20 %. В этом состоянии они могут подвергаться штамповке и механической обработке. При

Состав и свойства элинварных сплавов (ГОСТ 10994–74)

Марка сплава	Массовая доля элементов, %, остальное – железо				Механические свойства после термообработки			α , 10^{-6} K^{-1}	Температура эксплуатации, $^{\circ}\text{C}$
	Ni	Cr	Ti	Al	$\sigma_{0,005}$, МПа	δ , %	E, ГПа		
42НХТЮ	41,5– 43,5	5,3– 5,9	2,4– 3,0	0,5– 1,0	590– 690	10– 15	177– 186	9,5	От –269 до +100
44НХТЮ	43,5– 45,5	5,0– 5,6	2,2– 2,7	0,4– 0,8	590– 640	10– 15	177– 181		
30Н25КТЮ*	29,5– 30,5	–	2,7– 3,0	0,5– 1,0	–	–	–	–	От –269 до +400
* Данный сплав содержит 25,5–26,5 % Со.									

повторной закалке избыточные фазы растворяются в аустените, а при старении из твердого раствора происходит выделение упрочняющих дисперсных фаз $(\text{FeNi})_3(\text{TiAl})$, Ni_3Ti . К наибольшему упрочнению приводит сочетание низкотемпературной термомеханической обработки с последующим старением.

Температурная зависимость модуля упругости ряда элинварных сплавов приведена на рис. 18.19.

Элинварные дисперсионно-твердеющие сплавы типа 42НХТЮ, 44НХТЮ применяют для изготовления упругих чувствительных элементов прецизионных приборов: расходомеров, регуляторов скорости и датчиков линейных ускорений, динамометров электронных весов, волосковых спиралей часовых механизмов.

Сплав 30Н25КТЮ относится к элинварам с наиболее высокой точкой Кюри (470°C). Благодаря этому он сохраняет температурную стабильность упругих свойств и релаксационной стойкости вплоть до 400°C . Сплав рекомендуется применять после низкотемпературной термомеханической обработки с последующей закалкой и старением. Учитывая большое влияние предшествующей обработки на свойства стали, конкретный режим деформации и термической обработки подбирается для каждой партии сплава

в зависимости от заданных механических свойств. Высокий запас пластичности в горячем и холодном состоянии позволяет изготавливать изделия сложной формы.

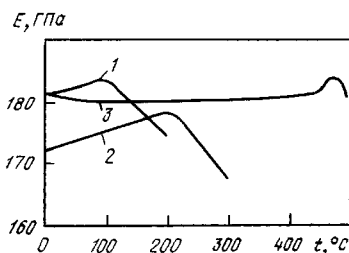


Рис. 18.19. Температурная зависимость модуля упругости сплавов 42НХТЮ (1), 44НХТЮ (2) после закалки и старения при 700°C (4 ч) и сплава 30Н25КТЮ (3) после холодной деформации 50 % и старения при 550°C

18.4. МЕТАЛЛЫ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ

Механизм эффекта памяти формы

Долгое время неупругую деформацию считали полностью необратимой. В начале 60-х годов XX в. был открыт обширный класс металлических материалов, у которых элементарный акт неупругой деформации осуществляется за счет структурного превращения. Такие материалы обладают обратимостью неупругой деформации. Явление самопроизвольного восстановления формы – эффект памяти формы (ЭПФ) – может наблюдаться как в изотермических условиях, так и при температурных изменениях. При теплосменах такие металлические материалы могут многократно обратимо деформироваться.

Способность к восстановлению деформации не может быть подавлена даже при высоком силовом воздействии. Уровень реактивных напряжений некоторых материалов с ЭПФ может составлять до 1000–1300 МПа.

Металлы, обладающие ЭПФ, относятся к числу наиболее ярких представителей материалов со специальными свойствами. Повышенный интерес к этому металлургическому феномену обусловлен уникальным сочетанием высоких обычных механических характеристик, сопротивления усталости, коррозионной стойкости и необычных свойств, таких как термомеханическая память, реактивное напряжение, основанных на термоупругом мартенситном превращении. Особенностью сплавов с ЭПФ является ярко выраженная зависимость большинства свойств от структуры. Значения физико-механических характеристик меняются в несколько раз при обратимом фазовом переходе аустенит – мартенсит для разных сплавов в интервале температур обычно от -150 до $+150$ °C.

Из большого числа сплавов с ЭПФ наиболее перспективными для практического применения являются сплавы Ti – Ni эквивалентного состава (примерно 50 : 50 % (ат.)), обычно называемые никелидом титана или нитинолом. Реже используют более дешевые сплавы на основе меди Cu – Al – Ni и Cu – Al – Zn.

Эффект памяти формы состоит в том, что образец, имеющий определенную форму в аустенитном состоянии при повышенной температуре, деформируют при более низкой температуре мартенситного превращения. После перегрева, сопровождающегося протеканием обратного превращения, исходная характерная форма восстанавливается. ЭПФ проявляется в сплавах, характеризующихся термоупругим мартенситным превращением, когерентностью решеток исходной аустенитной и мартенситной фаз, сравнительно небольшой величиной гистерезиса превращения (рис. 18.20),

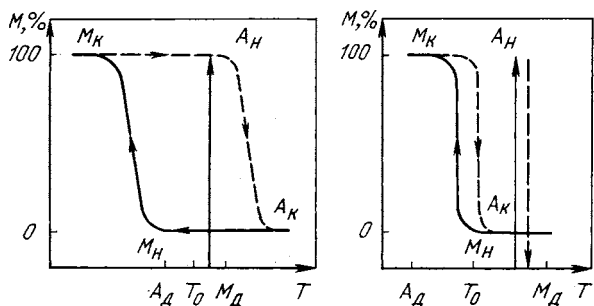


Рис. 18.20. Зависимость фазового состава сплава от температуры:

a – широкий гистерезис; *б* – узкий гистерезис

а также малыми изменениями объема при превращениях. В никелиде титана объемные изменения составляют около 0,34 %, что на порядок меньше, чем в сталях (около 4 %).

В этих условиях при деформации образуются когерентные с исходной структурой двойниковые мартенситные кристаллы, а при отогреве и обратном превращении эти мартенситные кристаллы исчезают и плавно переходят в решетку исходной фазы. Обратимое движение когерентных межфазных границ при обратном превращении приводит к восстановлению первоначальной формы.

Для полного восстановления формы необходимо, чтобы мартенситное превращение являлось кристаллографически обратимым. Кристаллографическая обратимость превращения предполагает не только восстановление кристаллической структуры, зависящей от обратного превращения, но и восстановление кристаллографической ориентировки исходной фазы перед превращением. Кроме того, необходимо, чтобы деформация осуществлялась без участия скольжения, так как скольжение является необратимым процессом и при нагреве деформация не устраняется.

Учитывая, что ЭПФ определяется термоупругими мартенситными превращениями, с научной и практической позиций весьма важно определение температурных интервалов мартенситных превращений при нагреве – охлаждении без нагрузки и при охлаждении – нагреве под механическим напряжением с максимальным приближением условий испытаний к условиям эксплуатации.

Схема влияния температуры на фазовый состав сплавов с обратимыми мартенситными превращениями приведена на рис. 18.20.

При охлаждении материала из аустенитного состояния мартенсит начинает образовываться с некоторой температуры M_H . При дальнейшем охлаждении количество мартенситной фазы уве-

личивается, и полное превращение аустенита в мартенсит заканчивается при некоторой температуре M_K . Ниже этой температуры термодинамически устойчивой остается только мартенситная фаза.

При нагреве превращение мартенсита в аустенит начинается с некоторой температуры A_n и полностью заканчивается при температуре A_K . При полном термоциклировании получается гистерезисная петля. Ширина гистерезисной петли по температурной шкале $A_K - M_n$ или $A_n - M_K$ может быть различной для разных материалов: широкой или узкой (рис. 18.20, а и б).

Кроме этих температур обычно рассматривают еще три характеристических температуры: T_0 , M_d , A_d , где T_0 – температура термодинамического равновесия, M_d – температура, ниже которой мартенсит может возникнуть не только вследствие понижения температуры, но и под действием механического напряжения, A_d – температура, выше которой аустенит может появиться не только под действием температуры, но и под действием механических напряжений. Расположение этих температур относительно петли гистерезиса оказывает влияние на поведение материала при термическом воздействии. В случае узкого гистерезиса (рис. 18.20, б) температура M_d может оказаться правее температуры конца аустенитного превращения A_K , а при широком гистерезисе – левее этой температуры (рис. 18.20, а).

Тогда для материала с узким гистерезисом наведенный механомартенсит, т. е. мартенсит, образованный под действием внешней нагрузки при температуре ниже M_d (но выше A_K), будет термодинамически неустойчивым и при разгрузке он должен исчезнуть. На рис. 18.20 превращение аустенит – мартенсит условно обозначено вертикальными стрелками. В таких материалах наблюдается эффект так называемой сверхупругости, очевидно связанный с этими явлениями.

В случае широкого гистерезиса наведенный механомартенсит будет термодинамически устойчивым и сохраняется при разгрузке. Деформации в этом случае исчезнут только после нагрева, т. е. после завершения реакции мартенсит – аустенит.

Особенностью обратимых мартенситных превращений является то, что при нагреве и охлаждении сплавов за 100–200 °С до достижения точек A_n и M_n начинают интенсивно уменьшаться модуль сдвига G и модуль упругости E , и в критических точках они становятся минимальными. Образно говоря, кристаллическая решетка как бы "смягчается" в преддверии обратимых мартенситных превращений.

Характеристические температуры превращений ряда двойных сплавов Ti – Ni с ЭПФ разного состава, полученные из разных источников, приведены в табл. 18.6 и на рис. 18.21.

Т а б л и ц а 18.6

Характеристические температуры сплавов Ti–Ni

Состав, % (ат.)			Температура, °C		
Ti	Ni	M_n	M_k	A_n	A_k
52,8	47,2	90	60	100	135
50,0	50,0	50	20	55	75
49,5	50,5	25	5	35	60
49,25	50,75	0	–20	10	30
49,0	51,0	–55	–90	–50	–25

Из табл. 18.6 следует, что даже малые отклонения состава сплавов Ti – Ni от стехиометрического приводят к значительному изменению характеристических температур, как по величине, так и по знаку.

Таким образом, варьируя соотношение титана и никеля, можно существенно менять температуры фазовых переходов и влиять на ширину гистерезиса фазовой диаграммы. В разных сплавах с ЭПФ интервал температур фазовых переходов может находиться в пределах от 4,2 до 1300 К.

Температуры мартенситных превращений зависят от состава сплава. Легирование никелида титана железом, марганцем, хромом, ванадием, кобальтом приводит к снижению M_n и M_k вплоть до -196°C , а введение Zr, Ta, Nb – к их повышению (до $+100^\circ\text{C}$). Медь и кремний в довольно широком интервале составов слабо влияют на температуры превращений.

Технология производства и свойства сплавов с эффектом памяти формы

Никелид титана в жидком состоянии легко поглощает газы и

взаимодействует со многими веществами. Поэтому его выплавка производится в вакууме или атмосфере чистого инертного газа. К слиткам предъявляются высокие требования по однородности химического состава и чистоте от примесей. Хорошее

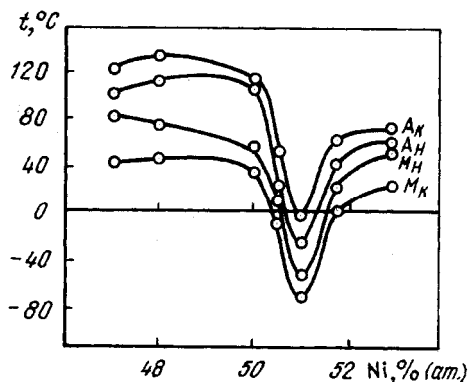


Рис. 18.21. Зависимость температур прямого и обратного мартенситного превращения от состава сплава Ti – Ni

качество металла достигается применением комбинированного способа плавки, при котором вначале плавка производится в вакуумной гарнисажной печи, после чего полученный электрод вторично переплавляют в электродуговой вакуумной печи в слитки массой до 1 т.

Никелид титана подвергают обработке давлением в интервале температур 700–900 °С. Нагрев до более высоких температур опасен из-за сильного окисления и образования хрупкого газонасыщенного поверхностного слоя.

Особенно важную роль играет технологическая операция термофиксации. Сложность этой операции обусловлена проявлением эффекта памяти после придания заготовке из никелида титана требуемой формы. Заготовку деформируют при комнатной температуре. Для сохранения формы и размеров производят жесткое фиксирование по всем степеням свободы (заневоливание) с последующим нагревом в вакууме до температуры 650–700 °С, т. е. до аустенитного состояния. В результате такой операции достигается стабильное состояние структуры и формы, которые объект "запоминает".

Для повышения триботехнических характеристик проводится химико-термическая обработка, состоящая из оксидирования и азотирования трущихся поверхностей. Сплавы никелида титана свариваются теми же способами, как и другие титановые сплавы: аргоно-дуговым, электронно-лучевым и др.

Сплавы на основе никелида титана плохо поддаются механической обработке, особенно сплавы типа ТН-1, в которых интервал прямого мартенситного превращения ($M_n - M_k$) находится вблизи комнатной температуры. В процессе резания происходят структурные превращения в поверхностном слое, приводящие к появлению эффекта памяти и резкому изменению механических свойств. Для механической обработки следует применять твердосплавные резцы с оптимальной геометрией и специальные охлаждающие среды.

Промышленностью освоен выпуск сплавов на основе никелида титана. Химический состав двух сплавов, наиболее широко используемых на отечественных предприятиях, приведен в табл. 18.7.

Т а б л и ц а 18.7

Химический состав сплавов никелида титана, % (мас.)

Марка сплава	Основные элементы		Примеси, не более							
	Ni	Ti	Fe	Si	C	N	O	H	Co	Остальные
ТН-1	53,5–56,5	Остальное	0,3	0,15	0,10	0,05	0,2	0,013	–	0,30
ТН-1К	50,0–53,5	То же	2,5–4,5	0,15	0,10	0,05	0,2	0,030	0,2	0,30

Из сплавов никелида титана производят листы толщиной до 10 мм, проволоку, прессованные прутки диаметром до 110 мм и трубы с наружным диаметром до 50 мм.

Основные свойства сплавов никелида титана приведены ниже:

	ТН-1	ТН-1К
Плотность, г/см ³	6,45–6,50	
Температура плавления, °С	1250–1310	
Коэффициент термического расширения, 10 ⁻⁶ К ⁻¹	6,0*–10,4	12,0–14,0
Удельное электросопротивление, 10 ⁻⁸ Ом · м	55*–60	70–80
Коэффициент Пуассона	0,48*	0,33
Временное сопротивление при растяжении, МПа	600–800	800–1000
Предел текучести, МПа	400–600	500–700
Фазовый предел текучести, МПа	150–200	Не проявляется при 20 °С
Относительное удлинение, %	20–40	20–40
Эффект памяти формы:		
Предельная деформация, при которой происходит полное восстановление формы, %	6–8	–
Реактивное напряжение, МПа	300–500	–

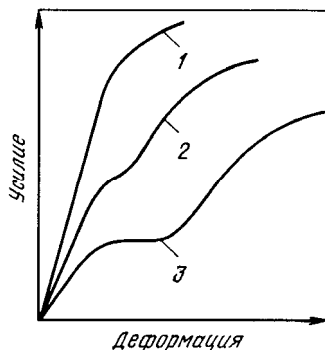
* Данные относятся к мартенситному состоянию сплава

Две характеристики предела текучести обусловлены возможностью разного структурного состояния сплава ТН-1 при комнатной температуре. При стабильно аустенитной структуре поведение никелида титана при нагружении типично для большинства металлов. Если же под напряжением происходит мартенситное превращение и структура становится мартенситно-аустенитной или мартенситной, то кроме условного предела текучести $\sigma_{0,2} = 400\text{--}600$ МПа наблюдается еще один предел текучести при значительно меньшей величине напряжения, называемый *фазовым пределом текучести* $\sigma_{0,2}^{\Phi}$. Величина $\sigma_{0,2}^{\Phi}$ зависит от положения температуры деформирования T_d относительно характеристических температур мартенситных превращений. Установлено, что минимальные значения $\sigma_{0,2}^{\Phi}$ наблюдаются при T_d , близкой к M_n . При чисто мартенситной структуре $\sigma_{0,2}^{\Phi} = 150\text{--}200$ МПа, при двухфазной – $\sigma_{0,2}^{\Phi} = 200\text{--}400$ МПа. Поэтому для никелида титана характерны три вида диаграмм растяжения (рис. 18.22).

Никелид титана в зависимости от состава и условий деформирования может иметь как однократно, так и многократно обратимый ЭПФ. Многократно обратимый эффект памяти проявляется при термоциклировании через интервалы прямого и обратного мартенситных переходов. Этот эффект проявляется как в нагруженном, так и в ненагруженном состоянии материала и сохраняется практически независимо от числа теплосмен.

Рис. 18.22. Диаграммы растяжения для сплавов на основе никелида титана с различным структурным состоянием при испытании:

1 – стабильный аустенит; 2 – аустенит + мартенсит; 3 – мартенсит



Материалы, обладающие свойствами памяти формы и сверхупругости, при воспрепятствовании восстановлению исходной формы при нагреве генерируют механические усилия, называемые реактивными. Реактивные усилия могут достигать значительных величин. Сплав ТН-1 в конструкции гайковерта главного разъема корпуса ядерного реактора развивает реактивные усилия в силовом элементе в процессе формовосстановления до 6 МН.

Эффект генерации реактивных сил может быть использован для создания силовых и энергетических установок.

Помимо никелида титана ЭПФ обнаружен во многих сплавах. Однако, как показали исследования, практическое применение, кроме никелида титана, имеют только сплавы на основе меди, такие как тройные сплавы $\text{Cu} - \text{Al} - \text{Ni}$ и $\text{Cu} - \text{Zn} - \text{Al}$. Эти сплавы привлекли внимание в связи с резким расширением сферы применения сплавов с ЭПФ и необходимостью обеспечения экономичности их производства. Стоимость сплавов на основе меди по данным японских фирм составляет не более 10 % от стоимости никелида титана.

Основным недостатком сплавов на основе меди является их высокая хрупкость. Сплав $\text{Ti} - \text{Ni}$ может быть деформирован до разрушения приблизительно на 50 %. Разрушение происходит с образованием шейки и ямочным рельефом, т. е. наблюдается типично вязкое разрушение. Поликристаллические образцы из сплавов на основе меди являются чрезвычайно хрупкими, после деформации на 2–3 % происходит интеркристаллитное разрушение. Высокая хрупкость чрезвычайно затрудняет обработку давлением сплавов с ЭПФ на основе меди при комнатной температуре. Кроме того, сплавы на основе меди могут менять температуру превращения и свойства в результате старения при температурах ниже эксплуатационных. Это ограничивает возможность их применения при высоких температурах. Сплавы на основе меди характеризуются более низким сопротивлением усталости.

Эти обстоятельства, а также высокая коррозионная стойкость и стойкость к коррозионному растрескиванию под напряжением, несмотря на более высокую стоимость на уровне современной технологии, делают сплавы на основе никелида титана практически незаменимыми для изделий ответственного назначения.

Применение сплавов с эффектом памяти формы

Сплавы с ЭПФ часто относят к так называемым интеллектуальным материалам, позволяющим создавать принципиально новые конструкции и технологии в разных отраслях машиностроения, авиакосмической и ракетной техники, приборостроения, энергетики, медицины и др. Рассмотрим некоторые объекты применения сплавов с ЭПФ.

Освоение ближнего и дальнего космоса связано с созданием орбитальных станций и крупным космическим строительством. Необходимо сооружение таких громоздких объектов, как солнечные батареи и космические антенны. На рис. 18.23 приведена схема космического аппарата с антеннами саморазворачивающейся конструкции. Антенны состоят из листа и стержня из сплава Ti – Ni, которые свернуты в виде спирали и помещены в углубление в искусственном спутнике. После запуска спутника и выведения его на орбиту антенна нагревается с помощью специального нагревателя или тепла солнечного излучения, в результате чего она выходит в космическое пространство.

Для размещения различных технических объектов, жилых и производственных модулей необходимо строительство в условиях открытого космического пространства больших платформ. Доставка в открытый космос громоздких агрегатов технически возможна только по частям с последующими монтажными работами.

Используемые в массовом производстве способы соединения деталей, такие как сварка, пайка, склеивание, клепка и другие, непригодны в космических условиях. Особые требования предъявляются к обеспечению исключительно высокой техники безопасности.

С учетом этих особенностей в нашей стране была создана уникальная технология соединения элементов в открытом космосе с использованием муфты из сплава ТН-1. Эта технология была успешно использована при сборке конструкции фермы из алюминиевых сплавов общей длиной 14,5 м и поперечным сечением в виде квадрата со стороной

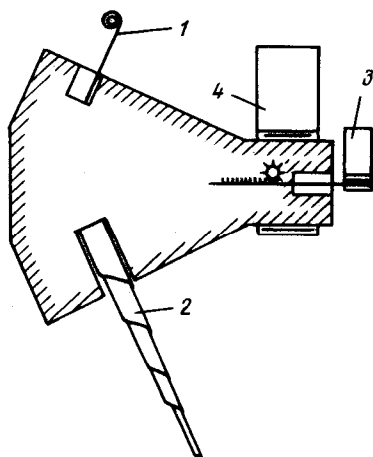


Рис. 18.23. Схема космического аппарата с самотрансформирующимися элементами:

1 – антенна; 2 – механический стабилизатор; 3 – излучатель энергии; 4 – солнечная батарея

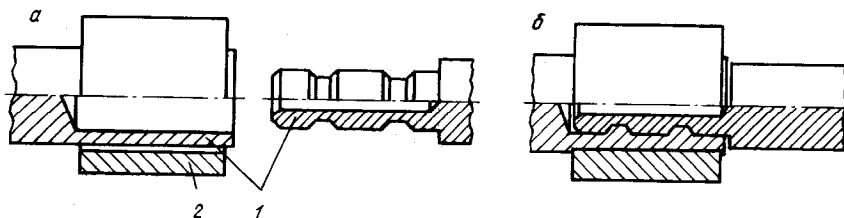


Рис. 18.24. Соединение трубчатых деталей (1) с помощью муфты (2) из металла с памятью формы:

a – до сборки; *б* – после нагрева

0,5 м. Ферма состояла из отдельных трубчатых деталей диаметром 28 мм, которые соединялись между собой с помощью муфты из металла с памятью формы (рис. 18.24). Муфту с помощью дорна деформировали при низкой температуре таким образом, чтобы ее внутренний диаметр был больше наружного диаметра соединяемых элементов. После нагрева выше температуры обратного мартенситного превращения внутренний диаметр муфты восстанавливался до того диаметра, который муфта имела перед расширением. При этом генерировались значительные обжимающие реактивные усилия, соединяемые элементы пластически деформировались, что обеспечивало их прочное соединение. Сборка фермы и установка ее на астрофизическом модуле "Квант" орбитального комплекса "Мир" была произведена в 1991 г. всего за четыре выхода в открытый космос и заняла в общей сложности около суток. На рис. 18.25 представлена схема станции "Мир" в том виде, как она выглядела во время сооружения фермы. Для поддержания пространственной ориентации станции на ферме, как на рычаге, была смонтирована специальная двигательная установка.

Эти же принципы строительства могут быть использованы для монтажа на больших глубинах крупногабаритных морских подводных конструкций.

Муфты для термомеханического соединения труб применяют во многих конструкциях (рис. 18.26). Их используют для соединения трубопроводов гидросистем реактивного истребителя F-14, причем каких-либо аварий, связанных с утечкой масла, не отмечено. Преимуществом муфт, изготовленных из сплавов с памятью формы, помимо их высокой надежности, является отсутствие высокотемпературного нагрева (в отличие от сварки). Поэтому свойства материалов вблизи соединения не ухудшаются. Муфты такого типа применяются для трубопроводов атомных подводных лодок, надводных кораблей, для ремонта трубопроводов для перекачки нефти со дна моря, причем для этих целей используются муфты

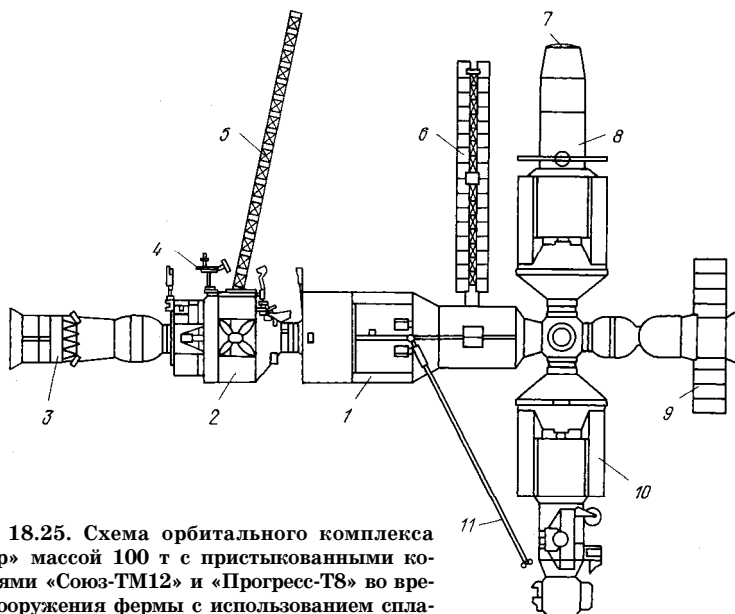


Рис. 18.25. Схема орбитального комплекса «Мир» массой 100 т с пристыкованными кораблями «Союз-ТМ12» и «Прогресс-Т8» во время сооружения фермы с использованием сплавов с памятью формы:

1 – «Мир»; 2 – «Квант»; 3 – «Союз»; 4 – стапель; 5 – ферма; 6 – солнечная батарея; 7 – выходной люк; 8 – «Квант-2»; 9 – «Прогресс»; 10 – «Кристалл»; 11 – грузовая стрела

большого диаметра – порядка 150 мм. В некоторых случаях для изготовления муфт применяется также сплав $\text{Cu} - \text{Zn} - \text{Al}$.

Для неподвижного соединения деталей обычно применяются заклепки и болты. Однако, если невозможно осуществлять какие-либо действия на противоположной стороне скрепляемых деталей

(например, в герметичной пустотелой конструкции), выполнение операций крепления вызывает трудности. Стопоры из сплава с эффектом памяти формы позволяют в этих случаях осуществить крепление с использованием про-

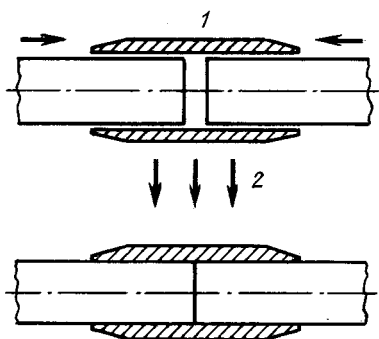


Рис. 18.26. Соединение труб с использованием эффекта памяти формы:

1 – введение труб после расширения муфты; 2 – нагрев

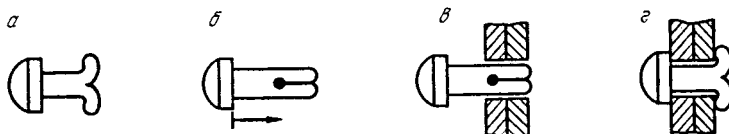


Рис. 18.27. Принцип действия стопора с эффектом памяти формы

странственного восстановления формы. Стопоры изготавливаются из сплава с эффектом памяти формы, причем в исходном состоянии стопор имеет раскрытый торец (рис. 18.27, а). Перед осуществлением операции крепления стопор погружается в сухой лед или жидкий азот и в достаточной степени охлаждается, после чего выпрямляются торцы (рис. 18.27, б). Стопор вводится в неподвижное отверстие для крепления (рис. 18.27, в), при повышении температуры до комнатной происходит восстановление формы, торцы штифта расходятся (рис. 18.27, г), и операция крепления завершается.

На рис. 18.28 показан электрический соединитель, который является разновидностью муфты. Однако в отличие от описанной выше муфты для соединения труб в соединителях используются сплавы с памятью формы двунаправленного действия. Втулка, которая является гнездом соединения, изготавливается из бериллиевой бронзы, имеющей хорошую упругость. В ней в свободном состоянии прорезается торцовая щель (рис. 18.29). На втулку надевается кольцо из сплава Ti – Ni, у которого $A_k = -20^\circ\text{C}$. При комнатной температуре торцовая часть сжимается, при низкой – торцовая часть и кольцо расширяются. Таким образом, втулка действует как пружина смещения.

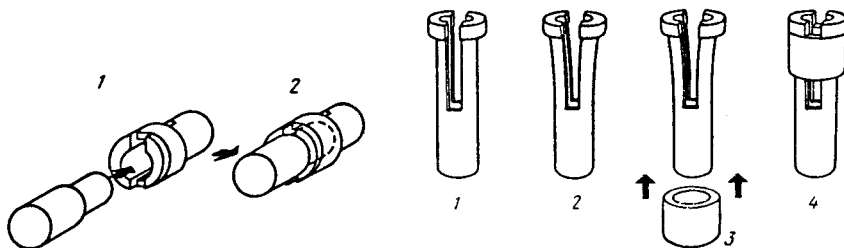


Рис. 18.28. Электрический соединитель из сплава с эффектом памяти формы: 1 – соединение деталей после охлаждения; 2 – зажим при комнатной температуре

Рис. 18.29. Метод сборки соединителя из сплава с эффектом памяти формы:

1 – изготовление щели; 2 – разгибание торцовой части; 3 – надевание колец из сплава с эффектом памяти формы; 4 – деталь в собранном виде

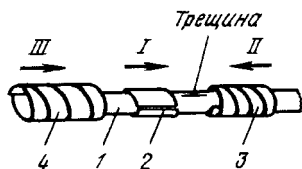


Рис. 18.30. Схема устройства для ремонта трубы с трещиной:

1 – труба; 2 – разъемная вставка; 3, 4 – элементы из материала с ЭПФ (I, II, III – последовательность сборки)

Соединение целесообразно осуществлять, охладив соединитель целиком, и вводить штекер в тот момент, когда втулка открыта. При повышении температуры до комнатной кольцо восстанавливает форму, втулка и штекер зажимаются кольцом. Для охлаждения соединителя на практике применяется обдувка охлаждающим газом или холодным сжатым воздухом.

Материалы с ЭПФ могут быть использованы не только для монтажа, но и для ремонта трубопроводов, находящихся в аварийном состоянии (рис. 18.30). На участок трубы с трещиной надвигают разъемную вставку, которую обжимают свертывающимися в кольцо спиральными лентами или проволокой из материала с ЭПФ.

Сплавы с ЭПФ используют в качестве силовых элементов блокировочных устройств, срабатывающих, как на запираение (собственно блокировка), так и в обратном направлении. Обычно это приводы одноразового срабатывания для приведения в действие исполнительных механизмов (рис. 18.31).

Сплавы с ЭПФ используют в силовых конструкциях прессов, домкратов. Трубчатый силовой элемент пресса с наружным диаметром 14 мм и толщиной стенки 1 мм развивает усилие до 2 т. С целью экономии полезного пространства можно использовать комбинированные конструкции, в которых все рабочие элементы являются активными. Примером такой конструкции является телескопический малогабаритный домкрат, в котором простые цилиндры развивают де-

формацию сжатия, а фигурные – деформацию растяжения (рис. 18.32).

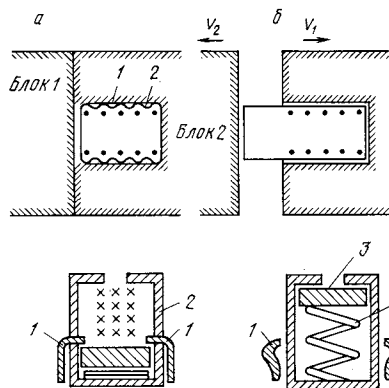


Рис. 18.31. Приводы одноразового срабатывания для расстыковки блоков космических кораблей (вверху) и разблокировки запирающего (замкового) устройства (внизу):

а – исходное положение; б – положение после нагрева элемента с ЭПФ; 1 – стопор; 2 – контейнер; 3 – запорная шайба; 4 – пружина с ЭПФ

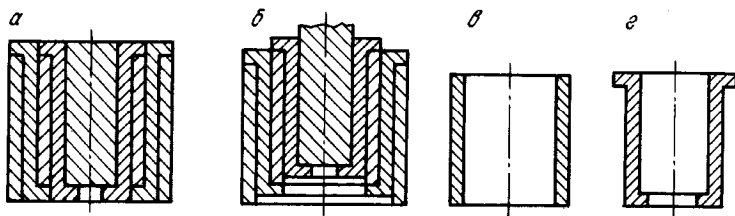


Рис. 18.32. Телескопический малогабаритный домкрат, состоящий из простых (а) и фигурных (з) цилиндров:

а – компактный вид (исходное состояние); б – после восстановления формы;
I, II – элементы, восстанавливающие деформацию сжатия (I) и растяжения (II)

Особенностью исполнительных элементов из сплавов с памятью является их миниатюрность. Это обусловлено простотой механизма их действия, а также тем, что элемент состоит из одного сплава. На действие таких исполнительных механизмов не влияет среда или атмосфера, а влияет только температура. Следовательно, возможна установка этих элементов в таких средах, как вакуум или вода, при этом нет необходимости в герметизированном подвижном узле, как при установке двигателей или гидропневматических цилиндров.

В Японии создан робот (рис. 18.33) с плечевой опорой, локтевым шарниром, запястьем и захватом, имеющим пять степеней свободы. Сгибание запястья, сжатие и разжимание захвата обеспечивается спиралью из сплава Ti – Ni, а действие шарнира и плечевой опоры – удлинением или сокращением проволоки из того же сплава. Положение руки и скорость действия регулируются прямым пропусканием тока с модулированной шириной импульса. Плавность действия робота обусловлена тем, что заданная величина усилия (силы восстановления памяти формы) соответствует величине регулируемого

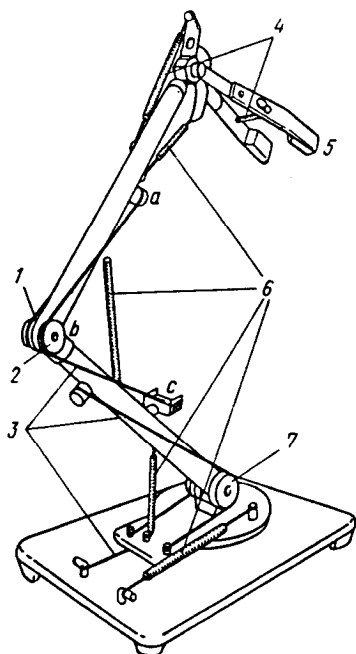


Рис. 18.33. Схема робота, действующего с помощью сплава с эффектом памяти формы:

1 – шарнир; 2 – ролик; 3 – проволока из сплава Ti – Ni; 4 – спираль из сплава Ti – Ni; 5 – захват; 6 – пружина смещения; 7 – плечевая опора

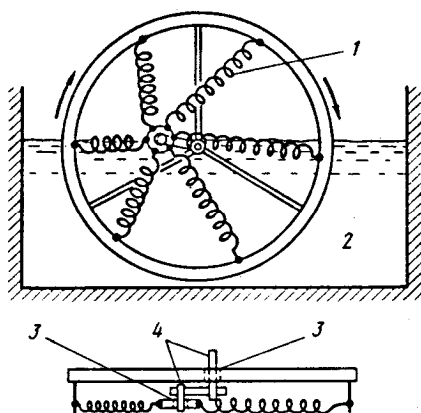


Рис. 18.34. Схема двигателя Гинеля с кривошипно-шатунным механизмом:

1 — спираль из сплава Ti — Ni; 2 — горячая вода; 3 — подшипник; 4 — фиксированные оси

параметра (ток). Действия робота приближаются к действию мускульного механизма.

Материалы с ЭПФ могут применяться в простых тепловых двигателях, использующих разность температур горячей и холодной воды или горячей воды и холодного окружающего воз-

духа. Такие двигатели работают за счет преобразования в механическую энергию низкотемпературной бросовой тепловой энергии, например энергии горячей отходящей воды, геотермической или солнечной энергии.

Принцип действия двигателя с кривошипно-шатунным механизмом на основе сплавов с ЭПФ (рис. 18.34) такой же, как у обычных бензиновых и дизельных двигателей. Двигатель действует с помощью шести спиралей из сплава Ti—Ni. Оси рабочего колеса и кривошипного вала смещены одна относительно другой. Удлинение и сокращение спиралей в зависимости от разности температур горячей и холодной сред, составляющей 10–20 °С, действуют так же, как возвратно-поступательное движение поршня в обычных двигателях, и вызывают вращение рабочего колеса.

Использование сплавов с памятью формы в медицине представляет особый интерес. Их применение открывает широкие возможности создания новых эффективных методов лечения. Сплавы, используемые в медицине, должны обладать не только высокими механическими характеристиками. Они не должны подвергаться коррозии в биологической среде, должны обладать биологической совместимостью с тканями человеческого организма, обеспечивать отсутствие токсичности, канцерогенности, оказывать сопротивление образованию тромбов, сохраняя эти свойства в течение длительного времени. Если имплантируемый орган, изготовленный из металла, является активным относительно биологической структуры, то происходит вырождение (мутация) биологических клеток периферийной структуры, воспалительный прилив крови, нарушение кровообращения, затем омертвление биологической структуры. Если имплантируемый орган инертен, то вокруг него возникает волокнистая структура, обу-

словленная коллагенными волокнами, образующимися из волокнистых зародышевых клеток. Имплантируемый орган покрывается тонким слоем этой волокнистой структуры и может стабильно существовать в биологических организмах.

Специальные эксперименты, проведенные на животных, показали, что сплавы на основе Ti – Ni имеют биологическую совместимость на уровне и даже выше обычно применяемых нержавеющей стали и кобальтхромовых сплавов и могут быть использованы в качестве функциональных материалов в биологических организмах. Использование сплавов с ЭПФ для лечения показало их хорошую совместимость с тканями и отсутствие реакций отторжения биологическими структурами человеческого организма.

Коррекция позвоночника. Различные искривления позвоночника, как врожденные, так и обусловленные привычкой или болезненным состоянием, приводят к сильной деформации при ходьбе. Это не только вызывает сильную боль, но и оказывает вредное влияние на внутренние органы. При ортопедической хирургической операции коррекцию позвоночника обычно осуществляют с помощью стержня Харинтона, изготавливаемого из нержавеющей стали. Недостатком этого метода является уменьшение во времени первоначального корректирующего усилия. Через 20 мин после установки корректирующая сила уменьшается на 20 %, а через 10–15 дней – до 30 % от первоначальной. Дополнительная корректировка силы требует повторных болезненных операций и не всегда достигает цели. Если для стержня Харинтона применить сплав с ЭПФ, то установить стержень можно один раз, необходимость в повторной операции отпадает. Если после операции стержень Харинтона нагреть до температуры, несколько превышающей температуру тела, то можно создать необходимую корректирующую силу. Эффективны для этой цели сплавы на основе Ti – Ni с добавками Cu, Fe и Mo, проявляющие после восстановления формы высокую эластичность в интервале температур от 35 до 41 °C. Корректирующие устройства с такими сплавами создают постоянное по величине напряжение воздействия на позвоночник в течение всего периода лечения независимо от смещения точек опоры устройства.

Пластика для соединения кости. Методы медицинской помощи в случае костных переломов заключаются в том, чтобы с помощью пластинок из нержавеющей стали или сплавов Co – Cr зафиксировать зону перелома в таком состоянии, когда на кость действует сила сжатия. Если для соединительной пластины применить сплав с эффектом памяти формы, то становится возможной прочная фиксация зоны перелома путем внешнего нагрева пластины до температуры несколько выше температуры

тела после операции, при этом отпадает необходимость осуществлять продольное сжатие кости во время операции.

Внутрикостные шпильки. Такие шпильки применяются при оказании медицинской помощи при переломах большой берцовой кости. Причем шпильки, главным образом из нержавеющей стали, вводят до костного мозга, тем самым фиксируя кость. При применении этого метода кость фиксируется за счет упругих свойств нержавеющей стали, поэтому необходимо ввести шпильку большего диаметра, чем диаметр отверстия, для создания большой степени деформации. В этой связи существует риск повредить ткани в зоне, в которую вводится шпилька.

Хирургическая операция упрощается при использовании для шпилек сплавов с эффектом памяти формы на основе $Ti - Ni$. Предварительно охлажденные шпильки восстанавливают исходную форму при температуре тела, что увеличивает степень фиксации.

Устройства для скелетного вытяжения. Используется свойство материала при восстановлении формы создавать в заданном температурном интервале значительные напряжения. Устройства применяют для эффективного лечения переломов костей путем как постоянного, так и дискретного скелетного вытяжения.

Проволока для исправления положения зубов. Для исправления положения зубов, например неправильного прикуса, применяют проволоку из нержавеющей стали, создающую упругое усилие. Ее недостаток состоит в малой величине упругого удлинения и, как следствие, в возможной пластической деформации корректирующей проволоки. При изготовлении проволоки из $Ti - Ni$ сплава даже при 10 % упругой деформации пластическая деформация не возникает, и оптимальная корректирующая сила сохраняется.

18.5. РАДИАЦИОННО-СТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Технический прогресс связан с непрерывным ростом потребления электроэнергии. Ограниченность запасов органического топлива, преодоление энергетического кризиса и приемлемая стоимость производства электроэнергии обусловили необходимость использования атомной энергии и широкомасштабного строительства атомных электростанций (АЭС) во всех развитых странах мира. Ядерная энергетика – это энергетика будущего.

По принципу действия АЭС и тепловые электростанции (ТЭС) мало отличаются друг от друга. На АЭС и ТЭС вода доводится до кипения и образующийся пар подается на лопасти высокоскоростной турбины, заставляя ее вращаться. Вал турбины соединен с

валом генератора, который при вращении вырабатывает электрическую энергию. Различие АЭС и ТЭС состоит в способе нагрева воды до кипения. Если в ТЭС для нагрева воды сжигается уголь или мазут, то в АЭС для этой цели используют тепловую энергию управляемой цепной реакции деления урана.

Основные компоненты современного ядерного реактора

Для выработки электроэнергии в настоящее время в большинстве стран применяют легководные реакторы (LWR). Реакторы этого типа имеют две модификации: реакторы с водой под давлением (PWR) и кипящие реакторы (BWR), из которых имеют большее распространение реакторы с водой под давлением. Некоторые материалы, используемые в реакторах, приведены в табл. 18.8.

На рис. 18.35 представлена схема АЭС, оборудованной легководным реактором (с водой, находящейся под давлением). В корпусе реактора находятся активная зона и первый контур. В первом контуре циркулирует вода, являющаяся теплоносителем и замедлителем. Вода отводит тепло от активной зоны к теплообменнику (парогенератор), в котором тепло передается второму контуру, где вырабатывается пар. Преобразование энергии происходит

Т а б л и ц а 18.8

Компоненты ядерного реактора и материалы

Компонент	Применение	Материал
Топливо	Для осуществления реакции деления и выработки энергии	^{233}U , ^{235}U , ^{239}U , ^{241}U
Теплоноситель	Для отвода тепла из активной зоны реактора	Обычная вода, тяжелая вода, органические жидкости, CO_2 , воздух, He, Na, Bi, эвтектика натрия – калий
Замедлитель	Для замедления быстрых нейтронов деления	Обычная вода, тяжелая вода, графит, Be, оксид бериллия
Отражатель	Для уменьшения утечки нейтронов, для защиты персонала от ионизирующего излучения	То же, что и в замедлителе
Управляющие стержни	Для контроля критичности и мощности	Cd, B, Hf, Gd, Ag, In
Конструкционные материалы	Для оболочки топлива, для сооружения активной зоны	Коррозионностойкая Cr – Ni сталь, сплавы на основе Al и Zr

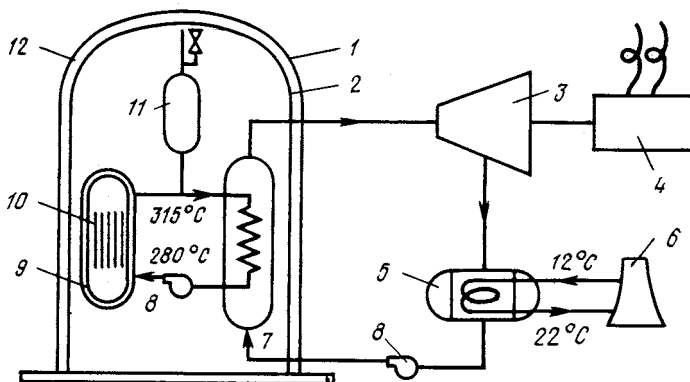


Рис. 18.35. Схема передачи тепла между элементами станции PWR:

1 – бетонная оболочка; 2 – оболочка из нержавеющей стали; 3 – турбина; 4 – генератор; 5 – конденсатор; 6 – градирня; 7 – парогенератор; 8 – циркуляционные насосы; 9 – корпус реактора; 10 – активная зона; 11 – компенсатор давления; 12 – контеймент

в турбогенераторе, где пар используется для выработки электроэнергии. Первый контур со всеми трубопроводами и компонентами заключен в специально созданную конструкцию, называемую контейментом. Таким образом, любые радиоактивные продукты деления, которые могут выйти из топлива в воду первого контура, изолируются от окружающей среды.

В первом контуре вода находится под давлением 15,5 МПа и при максимальной температуре 315 °С. Эти условия предохраняют воду от кипения, поскольку точка кипения воды при давлении 15,5 МПа значительно выше 315 °С.

Топливо состоит из слабообогащенного диоксида урана (UO_2), изготовленного в виде цилиндрических таблеток размером 8×12 мм. Таблетки спекают при высокой температуре, обрабатывают до нужного размера и укладывают в трубки, которые заполняют гелием и герметически запаивают. Получаются длинные топливные стержни с диаметром около 10 мм (рис. 18.36). Затем стержни собирают в сборки. Сборка является топливной единицей, содержащей большое количество энергии. Обычная станция мощностью 1000 МВт содержит около 200 топливныхборок и от 40 000 до 50 000 топливных стержней. Общее количество топлива в активной зоне реактора PWR мощностью 1000 МВт составляет приблизительно от 100 до 110 т диоксида урана.

В каждом реакторе от 16 до 25 ячеек (в зависимости от конструкции) оставлены свободными для регулирующих стержней. Они перемещаются с помощью управляющего стержня, проходящего

Рис. 18.36. Размещение топлива в тепловыделяющем элементе для промышленных станций с реактором типа LWR:

1 – топливная таблетка; 2 – газовый зазор; 3 – заглушка; 4 – пружина; 5 – изолятор; 6 – оболочка

через крышку корпуса реактора. Пар, выходящий из турбины, конденсируется в водоохлаждаемом конденсаторе, в котором сбрасывается оставшаяся тепловая энергия. В некоторых системах охлаждения используются градирни.

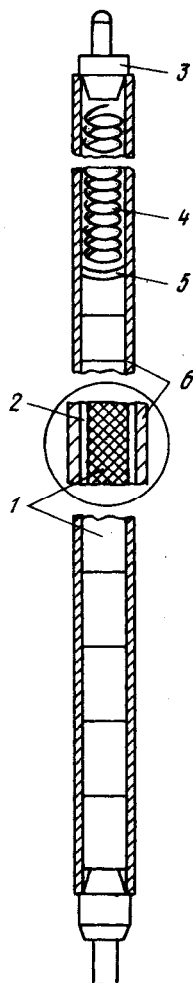
Стоимость оборудования станции, осуществляющего выработку и передачу энергии (корпус реактора, теплообменники, насосы, емкости, трубопроводы) составляет около 90 % от стоимости станции. Оборудование должно быть правильно сконструировано и изготовлено из экономичных, но гарантированно надежных материалов.

Радиационная повреждаемость конструкционных материалов

Ядерная энергетика предъявляет повышенные требования к используемым конструкционным материалам, технологии их производства и контролю работоспособности. Конструкционные материалы под действием облучения испытывают структурные превращения, оказывающие отрицательное влияние в первую очередь на механические свойства и коррозионную стойкость. Из всех видов облучения (нейтроны, α - и β -частицы, γ -излучение) наиболее сильное влияние оказывает нейтронное облучение.

Радиационно-стойкими материалами называют материалы, сохраняющие стабильность структуры и свойств в условиях нейтронного облучения.

Радиационную среду принято характеризовать нейтронным спектром и нейтронным потоком. Спектр определяется дискретными уровнями энергии нейтронов. В зависимости от энергии нейтронов, используемых для осуществления цепной ядерной реакции, различают реакторы на медленных (тепловых) и быстрых нейтронах. Нейтронный поток характеризует интенсивность радиационной среды и выражается числом нейтронов с энергией $E > 0,1$ МэВ, пересекающих площадь 1 см^2 за 1 с (нейтрон/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$). Нейтронный поток, суммированный по времени (нейтрон/ см^2), или



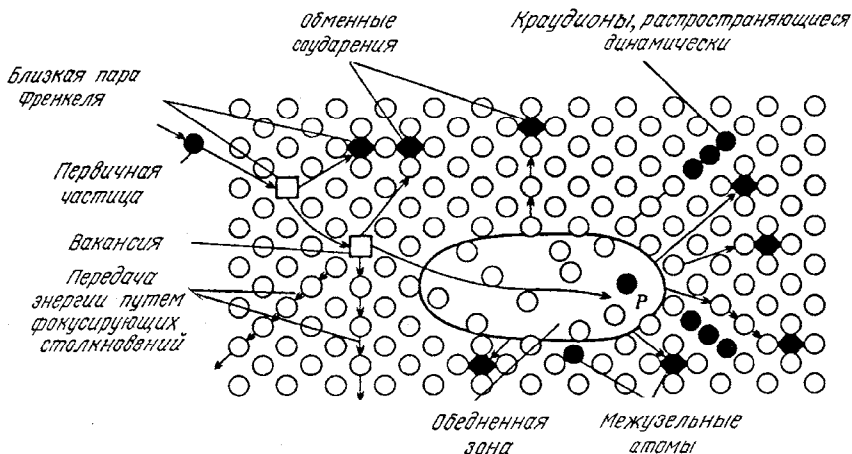


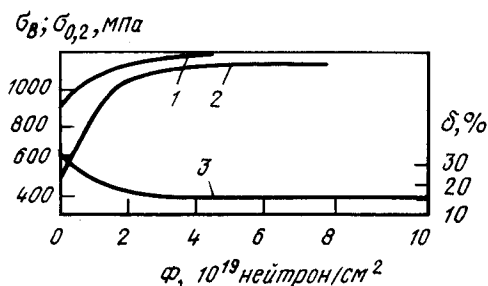
Рис. 18.37. Модель радиационных повреждений, возникающих при соударении нейтронов с атомами кристаллической решетки (модель Зеегера)

флюенс нейтронов, характеризует суммарную дозу облучения и является мерой накопления радиационного воздействия. Более точной характеристикой дозы облучения является суммарное количество смещений в расчете на один атом (смещ/ат). На рис. 18.37 представлена модель радиационных повреждений, возникающих при соударении высокоэнергетических нейтронов с атомами кристаллической решетки. Соударения вызывают смещения атомов или каскад смещений в решетке в зависимости от количества энергии, передаваемой нейтроном атому металла. Подвергшийся удару нейтроном первый атом, подобно бильiardному шару, ударяя по другим атомам, вызывает в решетке дополнительные смещения. В результате развития каскада образуются объемы с высокой концентрацией вакансий, по периферии окруженные зонами с повышенной плотностью межузельных атомов. Один нейтрон способен создать в алюминии более 6000 вакансий, в бериллии с большей энергией межатомной связи – более 450 вакансий.

Помимо смещений большие нейтронные потоки за счет своей энергии возбуждают атомы, усиливают их колебания (это явление Инденбом назвал "радиационной тряской"), что сопровождается локальным повышением температуры. Рост температуры способствует радиационному отжигу, сопровождающемуся аннигиляцией вакансий и межузельных атомов. Высокие температуры и нейтронное облучение могут вызвать в материале ядерные реакции с образованием гелия, что в свою очередь приводит к появлению газовых пузырей по границам зерен.

Рис. 18.38. Изменение механических свойств аустенитной стали 12Х18Н10Т при 20 °С после низкотемпературного облучения нейтронами:

1 – σ_B ; 2 – $\sigma_{0,2}$; 3 – δ



Структурные изменения приводят к изменению механических свойств. В результате при температуре ниже температуры рекристаллизации – низкотемпературного облучения – металл упрочняется, но теряет вязкость и пластичность. Влияние суммарного нейтронного потока Φ на временное сопротивление, предел текучести и пластичность аустенитной хромоникелевой стали при 20 °С показано на рис. 18.38. Сталь приобретает максимальное упрочнение при $\Phi = 3 \cdot 10^{19}$ нейтрон/см², причем $\sigma_{0,2}$ растет интенсивнее σ_B , что приводит к снижению способности к деформационному упрочнению. Дальнейшее увеличение потока практически не влияет на свойства стали.

Кроме флюенса, на свойства оказывает влияние температура, при которой проходит низкотемпературное облучение (рис. 18.39). Наиболее резко охрупчивание аустенитных сталей проявляется после облучения в температурном интервале 250–350 °С. Пластичность титановых сплавов после облучения также падает. Однако, в отличие от сталей, они не имеют провала пластичности в этом температурном интервале (рис. 18.40).

Действие низкотемпературного облучения на свойства напоминает наклеп – холодную пластическую деформацию. Однако, несмотря на такую аналогию, механизмы воздействия радиационного повреждения и наклепа на структуру материала принципиально различны, поскольку радиационное повреждение связано преимущественно с образованием точечных дефектов, тогда как деформационное

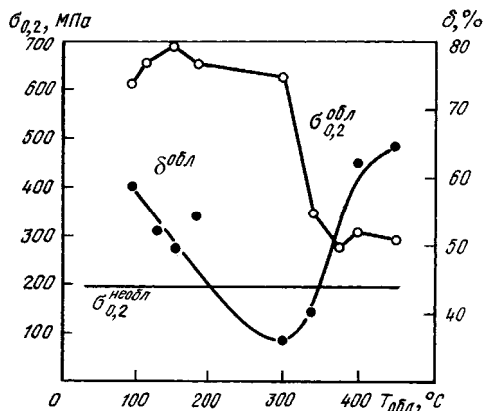


Рис. 18.39. Влияние температуры нейтронного облучения (7×10^{20} нейтрон/см²) стали А304 (Х18Н9) на изменение механических свойств при комнатной температуре

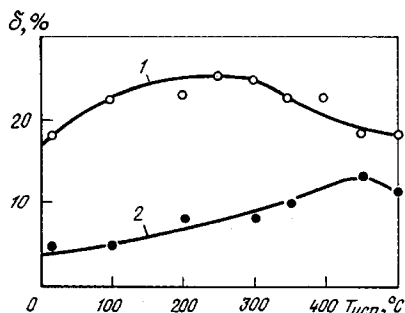


Рис. 18.40. Деформационная способность α -сплава титана до (1) и после (2) нейтронного облучения ($2 \cdot 10^{21}$ нейтрон/см²; $T_{\text{обл}} \approx 250$ °C; $E > 1$ МэВ)

упрочнение связано в основном с появлением линейных дефектов.

В условиях облучения выше температуры рекристаллизации (высокотемпературное облучение) роль точечных радиационных дефектов снижается. Вакансии и межузельные атомы частично аннигилируют друг с другом, частично взаимодействуют с примесями, дислокациями, границами раздела. Оставшиеся межузельные атомы и вакансии объединяются в кластеры, которые в свою очередь могут превращаться соответственно в дислокационные петли межузельного или вакансионного типа (рис. 18.41).

Высокотемпературное облучение активизирует диффузионные процессы и способствует распаду пересыщенных твердых растворов – старению. Этим объясняется высокотемпературная хрупкость

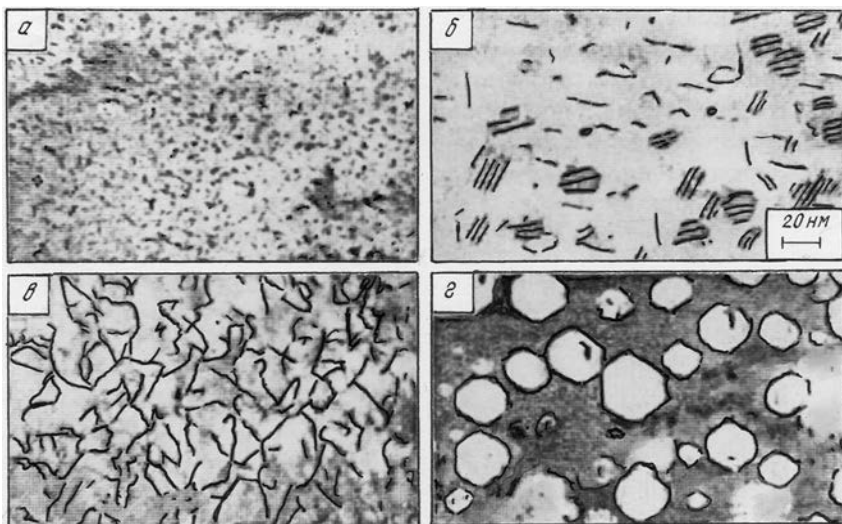
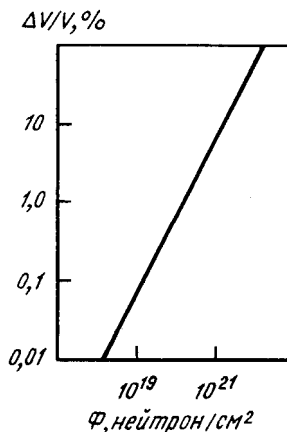


Рис. 18.41. Эволюция дефектной структуры аустенитной стали при облучении ионами хрома ($E = 1$ МэВ):

a – кластеры из точечных дефектов при облучении до 0,1 смещ/ат; *б* – дислокационные петли при 2 смещ/ат; *в* – дислокационная сетка при 15 смещ/ат; *г* – вакансионные поры при 100 смещ/ат

Рис. 18.42. Влияние облучения при 450 °С на относительное увеличение объема аустенитной стали 12Х18Н10Т



аустенитных хромоникелевых сталей. Активизацией диффузионных процессов также объясняется снижение длительной прочности при облучении. Падение жаропрочности растет с увеличением температуры и интенсивности нейтронного потока.

При высокотемпературном облучении большими нейтронными потоками в аустенитных сталях и сплавах на основе Ni, Ti, Mo, Zr, Вe зарождаются и растут вакансионные поры, а более подвижные межузельные атомы уходят на дальние стоки (краевые дислокации, границы зерен и др.), что приводит к заметному увеличению объема металла – радиационному распуханию.

Объем аустенитных сталей, облученных при рабочей температуре 450 °С, линейно растет с увеличением нейтронного потока (рис. 18.42). Объем может увеличиться на 20 % и более. Распухание усиливается в результате скопления в микропорах газов, образовавшихся при облучении.

Легирование хромоникелевых сталей титаном, молибденом, ниобием снижает их распухание. Высокохромистые ферритные и перлитные стали с меньшей растворимостью водорода характеризуются меньшей склонностью к распуханию.

Воздействие облучения на полимерные материалы приводит к разрыву полимерных цепочек. Смещение обрывков цепей и свободных радикалов изменяет свойства полимеров и способствует их разрушению.

Примеры изменения свойств некоторых материалов под действием нейтронного облучения приведены в табл. 18.9.

При облучении резко снижается коррозионная стойкость металлов и сплавов. Вода и водяной пар являются теплоносителями в водном и водопаровом трактах АЭС. Вследствие радиолиза меняется состав электролита – происходит разрушение молекул воды с образованием ионов и атомов кислорода, водорода и щелочных гидроксид-ионов OH⁻. Конструкционные реакторные материалы, подвергающиеся облучению, работают в контакте с водой и паром. Образующийся кислород окисляет металл, а водород его наводороживает и тем самым дополнительно охрупчивает. Радиолиз воды и увеличение концентрации гидроксид-ионов способствует растворению поверхностных оксидных пленок, в обычных условиях защищающих металл от коррозии.

Воздействие нейтронного облучения на различные материалы

Интегральный поток быстрых нейтронов, нейтрон/см ²	Материал	Воздействие облучения
10^{14} – 10^{15}	Политетрафторэтилен, полиметилметакрилат и целлюлоза	Снижение прочности при растяжении
10^{16}	Каучук	Снижение эластичности
10^{17}	Органические жидкости	Газовыделение
10^{18} – 10^{19}	Металлы	Заметный рост предела текучести
10^{18} – 10^{19}	Полистирол	Снижение прочности при растяжении
10^{20}	Керамические материалы	Уменьшение теплопроводности, плотности, кристалличности
	Все пластмассы	Непригодны для использования в качестве конструкционного материала
	Углеродистые стали	Значительное снижение пластичности, удвоение предела текучести, повышение температуры перехода от вязкого разрушения к хрупкому
10^{20} – 10^{21}	Коррозионностойкие стали	Трехкратное увеличение предела текучести
10^{21}	Алюминиевые сплавы	Снижение пластичности без полного охрупчивания

Скорость коррозии сплавов на основе алюминия в водной среде в условиях облучения возрастает в 2–3 раза. Аустенитные хромоникелевые стали во влажном паре подвержены межкристаллитной коррозии и коррозионному растрескиванию.

Состав и свойства реакторных материалов

К о р п у с н ы е м а т е р и а л ы . Для изготовления узлов атомных электростанций используют различные стали. Для обечаек корпусов реакторов в США широко используют рекомендуемые ASTM (American Society for Testing Materials) ферритные низкоуглеродистые и низколегированные стали марок A508-2 и A533. Стали легированы марганцем и молибденом, причем первая марка дополнительно модифицирована небольшими добавками никеля и хрома. После улучшения стали характеризуются высокой прочностью и вязкостью и, благодаря низкому содержанию углерода, имеют хорошую свариваемость. Технические условия ASTM

на эти стали для повышения стойкости против радиационного охрупчивания устанавливают низкое содержание вредных примесей (менее 0,012 % Р и 0,015 % S) и особенно меди (менее 0,1 %) и ванадия (менее 0,06 %).

Исследование границ зерен и поверхностей разрушения с помощью Оже-спектроскопии показало необычайно высокую концентрацию серы (более 10 %) на поверхности разрушения сварных соединений, в которых объемное содержание серы составляло около 0,010 %.

Однако эти ферритные стали быстро теряют прочность при повышении температуры и не обладают достаточной коррозионной стойкостью. Поэтому внутренние поверхности всех компонентов первого контура плакируют аустенитными хромоникелевыми коррозионностойкими сталями серии 300 AISI. Химический состав и свойства этих и других реакторных сталей приведены в табл. 18.10.

Т а б л и ц а 18.10

Составы сталей, используемых в реакторостроении, % (мас.)

Марки сталей	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Другие элементы
Углеродистые и низколегированные ферритные стали								
AISI (США)								
A508/2	0,27	—	0,7	0,35	0,7	0,6	0,05	Cu < 0,1
A533	0,23	0,15–0,3	1,15–1,5	—	—	0,45–0,6	0,05	Cu < 0,1
Ферритные коррозионностойкие стали								
AISI (США)								
403	0,15	0,5	—	11,5–13,0	—	1,0	—	—
410	0,15	1,0	—	11,5–13,5	—	1,0	—	—
HT9 Сандвик (Швеция)	0,20	0,4	1,0	11,5	—	0,55	0,3	0,5W
R8 (Франция)	0,10	0,3	2,0	9,5	—	1,0	0,35	0,5Nb
HCM9M (Япония)	< 0,06	0,5	1,8–2,2	8–10	—	0,3–0,7	—	—
Аустенитные коррозионностойкие стали								
AISI (США)								
304	0,08	1,0	2,0	18–20	8–12	2,0	—	—
304L	0,03	1,0	2,0	18–20	8–12	2,0	—	—
316	0,08	1,0	2,0	16–18	10–14	2,0	—	—
316L	0,03	1,0	2,0	16–18	10–14	2–3	—	—
321	0,08	1,0	—	17–19	9–12	—	—	Ti > 5 × % C
347	0,08	1,0	2,0	17–19	9–13	—	—	Nb > 10 × % C
ГОСТ 5632 (Россия)								
12X18H10T	0,12	0,80	2,0	17–19	9–11	—	—	Ti > 5 × % C
08X17H13M2T	0,08	0,80	2,0	16–18	12–14	2–3	—	Ti > 5 × % C
08X18H12Б	0,08	0,80	2,0	17–19	11–13	—	—	Nb > 10 × % C
П р и м е ч а н и е. Содержание вредных примесей S и Р менее 0,030 %.								

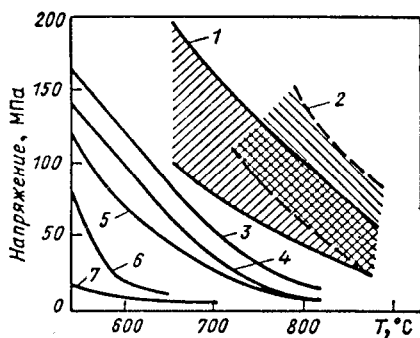


Рис. 18.43. Сравнение сопротивления ползучести (напряжение, при котором скорость ползучести составляет 10^{-4} % в ч) сплавов и сталей:

1 — специальные сплавы после обработки давлением; 2 — литые специальные сплавы; 3 — сталь типа 18–8 Мо; 4 — сталь типа 25–20; 5 — сталь типа 18–8; 6 — сталь 0,5 Мо; 7 — углеродистая сталь

Применяют стали марок 304 (X18N9), 316 (X18N12), 304L, 316L, дополнительно легирован-

ные молибденом. Буква L в конце обозначения марки указывает на низкое содержание углерода, которое в этих сталях составляет около 0,03 % по сравнению с 0,08 % в сталях обычной выплавки. Низкоуглеродистые стали имеют более высокую коррозионную стойкость, особенно против межкристаллитной коррозии и коррозии под напряжением. Состав аустенитных сталей других стран, в том числе России, близок американскому.

Корпус жидкометаллического реактора, работающего при более высокой температуре, для предотвращения ползучести изготавливают целиком из сталей типа 304 и 316. Корпуса современных модификаций реакторов HTGR работают при еще более высоких температурах (до 700 °C) и давлениях в активной зоне (7,25 МПа). Для их изготовления применяют сплавы на основе никеля и кобальта, легированные хромом и молибденом. Сопротивление ползучести специальных сплавов примерно в 2 раза превышает сопротивление ползучести аустенитных сталей типа 18–8 при температуре 650 °C, причем при более высоких температурах это различие возрастает (рис. 18.43).

Механические свойства аустенитных Cr – Ni коррозионно-стойких сталей при комнатной температуре:

Марка стали	304	304L	316	316L	347
Временное сопротивление, МПа (не менее)	552	483	517	483	552
Предел текучести, МПа (не менее)	207	172	207	207	207
Относительное удлинение на базе 50 мм, % (не менее)	50	40	40	40	40
Относительное сужение, % (не менее)	60	60	50	60	50
Модуль Юнга, ГПа	200	200	200	200	200
Твердость по Бринеллю (не более)	180	180	200	180	200
Сопротивление ползучести, МПа, при 538 °C					
для деформации на 1 % за 10 000 ч	131	131	165	165	221
для деформации на 1 % за 100 000 ч	90	90	103	103	186

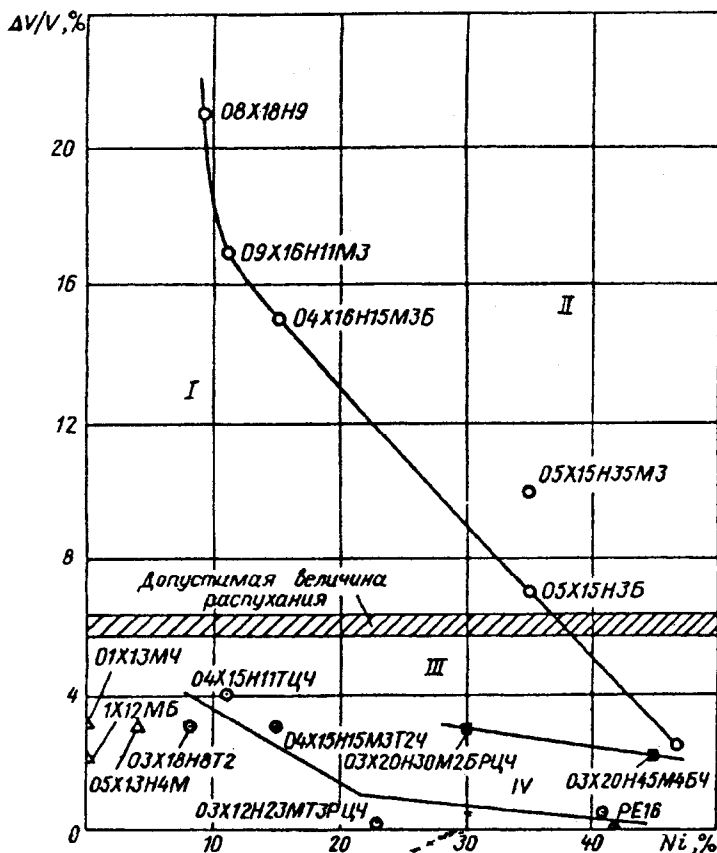


Рис. 18.44. Сопротивляемость радиационному распуханию сталей и сплавов различных марок с ОЦК и ГЦК решетками в зависимости от принципа легирования: I – область ферритных, феррито-мартенситных и мартенситно-аустенитных сталей (ОЦК решетка); II – область аустенитных твердорастворноупрочняемых сталей и сплавов (ГЦК решетка); III – область аустенитных дисперсионно-твердеющих сталей и сплавов; IV – область высоконикелевых аустенитных сплавов, легированных РЗМ

Наиболее опасным следствием облучения является радиационное распухание. На рис. 18.44 представлены характеристики радиационного распухания ряда марок сталей и сплавов. По данным А. М. Паршина, распухание можно подавить путем структурно-принудительной рекомбинации металлов за счет непрерывного распада твердого раствора с определенной дилатацией на границе матрицы с образующейся вторичной фазой. Возникающие при распаде сильные поля структурных напряжений способствуют рекомбинации радиационных дефектов и существенно

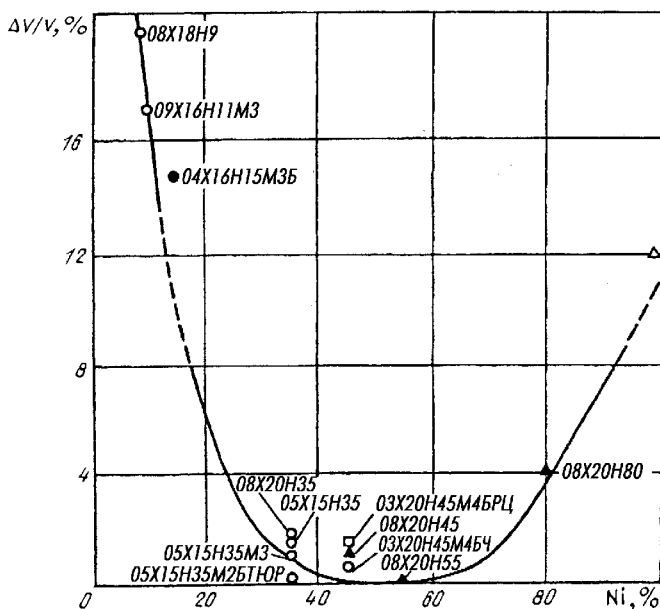


Рис. 18.45. Влияние содержания никеля на радиационное распухание различных марок отечественных аустенитных хромоникелевых сталей и сплавов при облучении ионами аргона (○ — 50 смещ/ат; 550 °C; □ — 150 смещ/ат; 630 °C), хрома (● — 116 смещ/ат; 625 °C) и никеля (▲ — 50 смещ/ат; 550 °C; △ — 80 смещ/ат; 550 °C)

снижают распухание. Развитое дисперсионное твердение является способом подавления радиационного распухания.

Распухание уменьшается при повышении содержания никеля и может быть полностью подавлено при его концентрации около 40 % (рис. 18.45). Легирование титаном и алюминием способствует переходу сталей и сплавов в группу дисперсионно-твердеющих материалов, что позволяет уменьшить высокое содержание никеля, почти полностью подавив радиационное распухание. Дисперсионному твердению способствует модифицирование стали редкоземельными элементами — иттрием, празеодимом. Высокое сопротивление распуханию достигается в экономнолегированных никелем сталях типа X12H23MT3Ц4 (23 % Ni), X15H15M3TЦ4 (15 % Ni), X15H11T2Ц4 (11 % Ni).

Материалы теплообменников. В реакторах АЭС используются крупные парогенераторы, с помощью которых осуществляется теплопередача от первого контура ко второму. Передача тепла осуществляется через стенки тысяч труб парогенераторов. Материал труб должен обладать высокой теплостойкостью и кор-

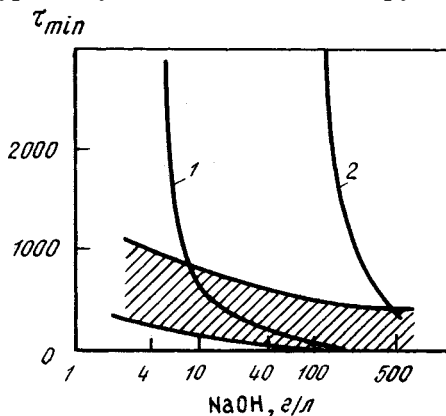
розионной стойкостью, особенно со стороны второго контура, где среда более агрессивна. Первоначально для их изготовления применяли хромоникелевые стали типа 18–8 и 18–12. Более высокую надежность имеют холоднотянутые трубы из сплавов на основе никеля. На АЭС США для труб парогенераторов обычно используют инконель 600, содержащий 60,5 % Ni, 23 % Cr, 14,1 % Fe и небольшие количества других элементов. В Германии отдают предпочтение сплаву инконель 800 (34 % Ni, 21 % Cr, 43 % Fe). Инконель 600 имеет высокие прочностные характеристики и хорошо сопротивляется ползучести до 630–650 °С, однако при более высоких температурах сопротивление ползучести быстро падает.

Из-за скопления примесей в участках второго контура с плохой циркуляцией может образоваться щелочная среда. В щелочных растворах с высокой температурой резко возрастает опасность межкристаллитного коррозионного растрескивания под напряжением. Присутствующие в воде примеси и растворенные газы (водород, кислород или аммиак) способствуют коррозии. На рис. 18.46 представлены данные, характеризующие чувствительность основных материалов трубопроводов к коррозионному растрескиванию под напряжением (КР) в зависимости от концентрации щелочи. Из трех рассмотренных материалов наибольшей стойкостью к коррозионному растрескиванию обладает сплав инконель 800. Высокую надежность имеют титановые трубопроводы, особенно в агрессивных средах. Широкое внедрение трубопроводов из этого материала сдерживается высокой стоимостью как самого титана, так и изготовления из него изделий.

Конструкционные материалы тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов). ТВЭЛы представляют собой длинные трубы, в которые загружается топливо в виде таблеток из оксида урана или смешанного уран-плутониевого оксида. Трубы служат оболочками и представляют собой барьеры, препятствующие выходу в контур продуктов деления, выделяющихся из топлива во время облучения.

Рис. 18.46. Влияние концентрации NaOH при 350 °С на минимальное значение времени до образования трещины глубиной 100 мкм ($\tau_{\min}$ в С-образных образцах)

Сравнение чувствительности к КР нержавеющей стали типа 316 (1), инконеля 800 (2) и инконеля 600 (заштрихованная область)



Конструкция ТВЭЛов должна позволять осуществлять экономически выгодный топливный цикл. Помимо высокой радиационной стойкости, ТВЭЛы должны иметь такие характеристики, которые позволяют сделать работу АЭС безопасной. Первое требование вынуждает выбирать конструкционные материалы с низким сечением захвата нейтронов, тогда как второе требование вынуждает отдавать предпочтение материалам с необходимыми механическими и коррозионными характеристиками.

Оболочки ТВЭЛов первых реакторов изготавливались из хромоникелевых аустенитных сталей благодаря их высоким механическим и антикоррозионным характеристикам. Их недостатком является низкая сопротивляемость набуханию под действием нейтронного облучения и высокое сечение захвата нейтронов.

На смену оболочкам из нержавеющей сталей пришли оболочки из циркониевых сплавов – циркалоев. Циркалои имеют по сравнению со сталями в 15 раз меньшее сечение захвата нейтронов, низкий коэффициент линейного расширения, хорошее сопротивление ползучести и высокую пластичность.

Радиационная стойкость реакторных материалов может быть достигнута при выполнении комплекса условий. К ним относятся оптимальные химический состав и структура материалов, условия их эксплуатации: уровни рабочей температуры, нейтронного потока и свойства коррозионной среды.

18.6. АМОРФНЫЕ СПЛАВЫ

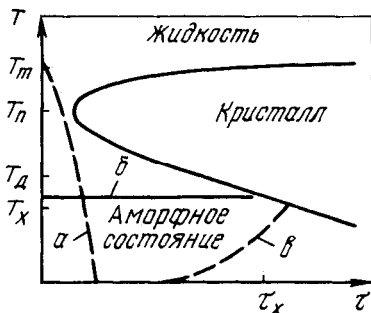
Условия образования аморфной структуры

Ранее (в гл. 1) отмечалось, что в обычных условиях реализуются лишь восходящие ветви кривых скоростей зарождения и роста кристаллов (СЗ и СР) и с ростом ΔT увеличиваются скорости обоих процессов. Использование специальных методов позволяет достигать скорости охлаждения более 10^5 К/с и получать металл в стеклообразном аморфном состоянии.

На рис. 18.47 схематически изображена ТТТ-диаграмма (temperature-time-transformation), которая показывает характер фаз, образующихся в сплаве при различных скоростях охлаждения. При переохлаждении жидкой фазы ниже равновесной температуры плавления $T_{пл}$ скорость кристаллизации достигает максимума при температуре T_n . Если жидкость закалить со скоростью выше критической до температуры стеклования T_d , то система будет "заморожена" и образуется аморфное состояние. Критическая скорость охлаждения для разных аморфных сплавов составляет от 10^2 до 10^{10} К/с.

Рис. 18.47. Схема диаграммы процесса образования фаз в переохлажденном расплаве:

a – критическая скорость охлаждения с получением аморфного состояния; b – изотермический отжиг аморфного состояния, приводящий к кристаллизации в период времени τ_x ; c – медленный нагрев аморфного состояния, ведущий к кристаллизации при температуре T_x



Из диаграммы также следует, что если полученный аморфный сплав впоследствии нагреть до температуры $T < T_{\Pi}$ и выдерживать изотермически в течение времени τ_x , он начнет кристаллизироваться. Если же аморфный сплав медленно нагревать от комнатной температуры, то кристаллизация начинается при температуре T_x , которая повышается по мере увеличения скорости нагрева. Условия перехода в кристаллическое состояние меняются в широких пределах для разных аморфных систем.

Структура аморфных сплавов подобна структуре замороженной жидкости. Затвердевание происходит настолько быстро, что атомы вещества оказываются замороженными в тех положениях, которые они занимали, будучи в жидком состоянии. Аморфная структура характеризуется отсутствием дальнего порядка в расположении атомов, благодаря чему в ней нет кристаллической анизотропии, отсутствуют границы блоков, зерен и другие дефекты структуры, типичные для поликристаллических сплавов.

Следствием такой аморфной структуры являются необычные магнитные, механические, электрические свойства и коррозионная стойкость аморфных металлических сплавов. Наряду с высокой магнитной мягкостью, такой, что уровень электромагнитных потерь в аморфных сплавах с высокой магнитной индукцией оказывается существенно ниже, чем во всех известных кристаллических сплавах, эти материалы проявляют исключительно высокие механическую твердость и прочность при растяжении, в ряде случаев имеют близкий к нулю коэффициент теплового расширения, а удельное электросопротивление их в три-четыре раза выше его значения для железа и его сплавов. Некоторые из аморфных сплавов характеризуются высокой коррозионной стойкостью.

Затвердевание с образованием аморфной структуры принципиально возможно для всех металлов и сплавов. Для практического применения обычно используют сплавы переходных металлов (Fe, Co, Mn, Cr, Ni и др.), в которые для образования аморфной структуры добавляют аморфообразующие элементы (B, C, Si, P, S). Такие аморфные сплавы обычно содержат около 80 % (ат.) одного

или нескольких переходных металлов и 20 % металлоидов, добавляемых для образования и стабилизации аморфной структуры. Состав аморфных сплавов близок по формуле $\text{Me}_{80}\text{X}_{20}$, где Me – один или несколько переходных металлов, а X – один или несколько аморфизаторов. Известны аморфные сплавы, состав которых отвечает приведенным формулам: $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{15}\text{B}_5$, $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_{14}\text{B}_6$, $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{B}_7$ и др. Аморфизаторы понижают температуру плавления и обеспечивают достаточно быстрое охлаждение расплава ниже его температуры стеклования так, чтобы в результате образовалась аморфная фаза. На термическую стабильность аморфных сплавов оказывают наибольшее влияние кремний и бор, наибольшей прочностью обладают сплавы с бором и углеродом, а коррозионная стойкость зависит от концентрации хрома и фосфора.

Аморфные сплавы находятся в термодинамически неравновесном состоянии. В силу своей аморфной природы металлические стекла имеют свойства, присущие неметаллическим стеклам: при нагреве в них проходят структурная релаксация, "растекловывание" и кристаллизация. Поэтому для стабильной работы изделий из аморфных сплавов необходимо, чтобы их температура не превышала некоторой заданной для каждого сплава рабочей температуры.

Методы получения аморфных металлов

Сверхвысокие скорости охлаждения жидкого металла для получения аморфной структуры можно реализовать различными способами. Общим в них является необходимость обеспечения скорости охлаждения не ниже 10^6 К/с. Известны методы катапультирования капли на холодную пластину, распыление струи газом или жидкостью, центрифугирование капли или струи, расплавление тонкой пленки поверхности металла лазером с быстрым отводом теплоты массой основного металла, сверхбыстрое охлаждение из газовой среды и др. Использование этих методов позволяет получать ленту различной ширины и толщины, проволоку и порошки.

Получение ленты. Наиболее эффективными способами промышленного производства аморфной ленты являются охлаждение струи жидкого металла на внешней (закалка на диске) или внутренней (центробежная закалка) поверхностях вращающихся барабанов или прокатка расплава между холодными валками, изготовленными из материалов с высокой теплопроводностью.

На рис. 18.48 приведены принципиальные схемы этих методов. Расплав, полученный в индукционной печи, выдавливается нейтральным газом из сопла и затвердевает при соприкосновении с поверхностью вращающегося охлаждаемого тела (холодильника). Различие состоит том, что в методах центробежной закалки

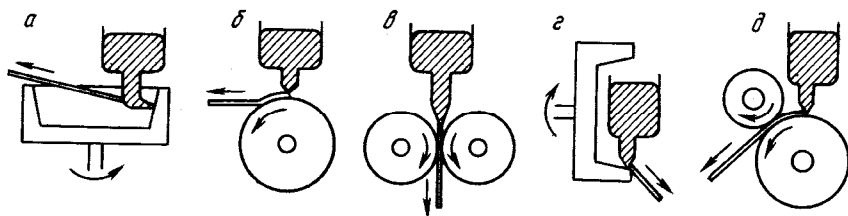


Рис. 18.48. Методы получения тонкой ленты путем заковки из расплава:

a – центробежная заковка; *б* – заковка на диске; *в* – прокатка расплава; *г* – центробежная заковка; *д* – планетарная заковка на диске

и заковки на диске расплав охлаждается только с одной стороны. Основной проблемой является получение достаточной степени чистоты внешней поверхности, которая не соприкасается с холодильником. Метод прокатки расплава позволяет получить хорошее качество обеих поверхностей ленты, что особенно важно для аморфных лент, используемых для головок магнитной записи. Для каждого метода имеются свои ограничения по размерам лент, поскольку есть различия и в протекании процесса затвердевания, и в аппаратном оформлении методов.

Если при центробежной заковке ширина ленты составляет до 5 мм, то прокаткой получают ленты шириной 10 мм и более. Метод заковки на диске, для которого требуется более простая аппаратура, позволяет в широких пределах изменять ширину ленты в зависимости от размеров плавильных тиглей. Данный метод позволяет изготавливать как узкие ленты шириной 0,1–0,2 мм, так и широкие – до 100 мм, причем точность поддержания ширины может быть ± 3 мкм. Разрабатываются установки с максимальной вместимостью тигля до 50 кг.

Во всех установках для заковки из жидкого состояния металл быстро затвердевает, растекаясь тонким слоем по поверхности вращающегося холодильника. При постоянстве состава сплава скорость охлаждения зависит от толщины расплава и характеристик холодильника. Толщина расплава на холодильнике определяется скоростью его вращения и скоростью истечения расплава, т. е. зависит от диаметра сопла и давления газа на расплав. Большое значение имеет правильный выбор угла подачи расплава на диск, позволяющий увеличить длительность контакта металла с холодильником. Скорость охлаждения зависит также от свойств самого расплава: теплопроводности, теплоемкости, вязкости, плотности.

Увеличение длительности контакта затвердевающего металла с диском может быть достигнуто с помощью специальных приспособ-

соблений: газовых струй, прижимающих ленту к диску, или движущегося с одинаковой скоростью с диском ремня из сплава меди с бериллием (рис. 18.49). Таким образом, максимальная толщина аморфной ленты зависит от критической скорости охлаждения сплава и возможностей установки для закалки. Если скорость охлаждения, реализуемая в установке, меньше критической, то аморфизация металла не произойдет.

Получение проволоки. Для получения тонкой аморфной проволоки используют разные методы вытягивания волокон из расплава.

В первом методе (рис. 18.50, *а*) расплавленный металл протягивается в трубке круглого сечения через водный раствор солей. Во втором (рис. 18.50, *б*) – струя расплавленного металла падает в жидкость, удерживаемую центробежной силой на внутренней поверхности вращающегося барабана: затвердевшая нить сматывается затем из вращающейся жидкости. Известен метод, состоящий в получении аморфной проволоки путем максимально быстрого вытягивания расплава в стеклянном капилляре (рис. 18.50, *в*). Этот метод также называют методом Тейлора. Волокно получается при протягивании расплава одновременно со стеклянной трубкой, при этом диаметр волокна составляет 2–5 мкм. Главная трудность здесь состоит в отделении волокна от покрывающего его стекла, что, естественно, ограничивает составы сплавов, аморфизируемых данным методом.

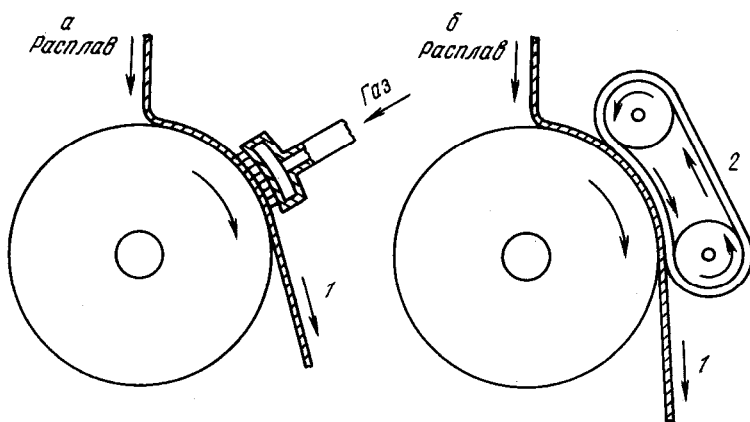


Рис. 18.49. Устройства для увеличения времени контакта затвердевающей ленты с диском:

а – использование газовых струй; *б* – применение прижимного ремня

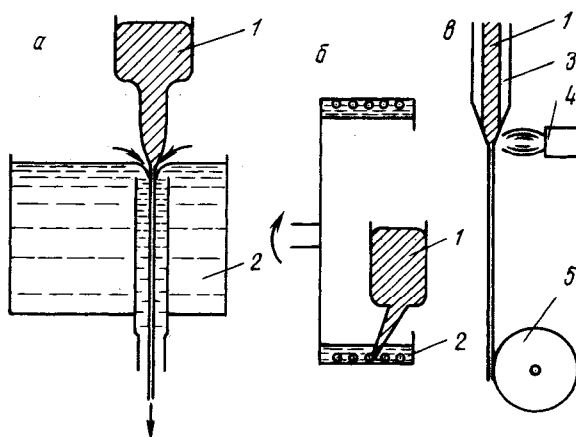


Рис. 18.50. Методы получения тонкой проволоки, закаленной из расплава:

а – протягивание расплава через охлаждающую жидкость (экструзия расплава); *б* – вытягивание нити из вращающегося барабана; *в* – вытягивание расплава в стеклянном капилляре; 1 – расплав; 2 – охлаждающая жидкость; 3 – стекло; 4 – форсунка; 5 – смотка проволоки

Получение порошков. Для производства порошков аморфных сплавов можно воспользоваться методами и оборудованием, применяемым для изготовления обычных металлических порошков.

На рис. 18.51 схематично показано несколько методов, позволяющих в больших количествах получать аморфные порошки. Среди них в первую очередь следует отметить хорошо зарекомендовавшие себя методы распыления.

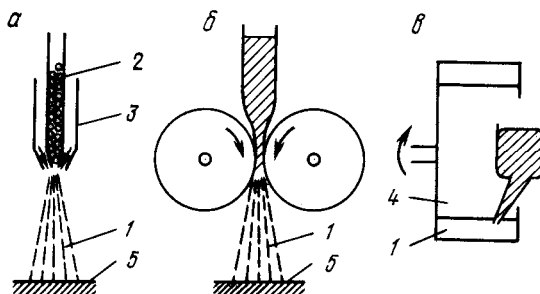


Рис. 18.51. Методы получения аморфных порошков:

а – метод распыления (спрей-метод); *б* – кавитационный метод; *в* – метод распыления расплава вращающимся диском; 1 – порошок; 2 – исходное сырье; 3 – форсунка; 4 – охлаждающая жидкость; 5 – охлаждаемая плита

Известно изготовление аморфных порошков кавитационным методом, реализуемым прокаткой расплава в валках, и методом распыления расплава вращающимся диском. В кавитационном методе (рис. 18.51, б) расплавленный металл выдавливается в зазоре между двумя валками (0,2–0,5 мм), изготовленными, например, из графита или нитрида бора. Происходит кавитация – расплав выбрасывается валками в виде порошка, который попадает на охлажденную плиту или в охлаждающий водный раствор. Кавитация возникает в зазоре между валками, вследствие чего исчезают пузырьки газа, имеющиеся в металле. Метод распыления вращающимся диском (рис. 18.51, в) в принципе аналогичен ранее описанному методу изготовления тонкой проволоки, но здесь расплавленный металл, попадая в жидкость, разбрызгивается за счет ее турбулентного движения. С помощью этого метода получают порошок в виде гранул диаметром около 100 мкм.

Свойства и применение аморфных сплавов

Для маркировки сплавов используется буквенно-числовая система обозначений. Элементы обозначаются буквами русского алфавита так же, как это предусмотрено для сталей. Числа перед буквенным обозначением элемента указывают его среднее содержание в сплаве. Содержание кремния и бора в марочном обозначении не указывается, их общее содержание, как элементов-аморфизаторов, равно 20–25 % (ат.).

Химический состав аморфных сплавов обозначают также символами химических элементов с цифровыми индексами, которые указывают содержание данного элемента, % (ат.), например, $\text{Fe}_{31}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$. Сплавы, производимые в промышленных масштабах, в США называются Metglas, в Германии – Vitrovas, в Японии – Amomet; к этим названиям добавляется кодовое число.

Уникальный характер металлических стекол проявляется в физико-механических и химических свойствах. Отсутствие собственной кристаллам периодичности в структуре оказывается причиной высокой прочности, магнитомягкого поведения, крайне низких акустических потерь и высокого электросопротивления. Процессы усталостного разрушения и намагничивания в металлических стеклах и кристаллических металлах во многих отношениях очень сходны. Химическая однородность обуславливает высокую коррозионную стойкость некоторых металлических стекол в кислых средах, а также растворах, содержащих ионы хлора. Почти неограниченная взаимная растворимость элементов в стеклообразном состоянии представляет большой интерес для изучения процессов электронного переноса при низких температурах.

Особенно важной характеристикой является ферромагнитное состояние. Учитывая, что ферромагнетизм обусловлен прежде всего обменным взаимодействием между ближайшими соседями, для его проявления не обязательна строгая периодичность в расположении атомов. При наличии атомов с положительным значением обменного интеграла (Fe, Co, Ni, Gd) и атомов неферромагнитных элементов, которые влияют на расстояния между ферромагнитными атомами и тем самым на величину обменного интеграла, варьирование химического состава аморфных металлических сплавов (АМС) позволяет получать многообразие их магнитных свойств.

АМС являются более магнитомягкими материалами, чем соответствующие им кристаллические аналоги. Для них характерна меньшая площадь петли гистерезиса, они имеют более высокую проницаемость и меньшую коэрцитивную силу. Для большинства АМС магнитное насыщение составляет 0,5–1,8 Тл, которое достигается при значительном внешнем магнитном поле. Свойства магнитомягких АМС находятся на уровне лучших магнитомягких материалов типа пермаллоев, которые, однако, получают путем сложной металлургической и термической обработки, в то время как АМС имеют те же свойства непосредственно после их разливки.

Варьирование составов АМС позволяет получать сплавы с практически нулевой магнитострикцией, что, помимо прочего, приводит к отсутствию влияния напряжений на магнитные свойства. Благодаря этому высокие магнитные свойства могут наблюдаться как в свободной ленте, так и в тороидах, из нее изготовленных.

Вследствие металлического характера связи многие свойства металлических стекол значительно отличаются от свойств неметаллических стекол. К ним относятся вязкий характер разрушения, высокие электро- и теплопроводность, оптические характеристики.

Плотность аморфных сплавов лишь на 1–2 % меньше плотности соответствующих кристаллических тел. Металлические стекла имеют плотноупакованную структуру, сильно отличающуюся от более рыхлой структуры неметаллических стекол с направленными связями.

Аморфные металлы являются высокопрочными материалами. Они обнаруживают экстремально высокую твердость, превышающую твердость материала в кристаллическом состоянии в 2–4 раза, а их прочность близка к прочности нитевидных кристаллов. Последняя, как известно, приближается к теоретической прочности. Предел текучести составляет 0,1–0,2 E . Наряду с высокой прочностью они характеризуются хорошей пластичностью

при сжатии (до 50 %) и изгибе. При комнатной температуре аморфные сплавы подвергаются холодной прокатке в тонкую фольгу. Лента аморфного сплава $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{29}\text{P}_{14}\text{B}_6\text{Al}_2$ толщиной 25 мкм без образования микротрещин может быть согнута вокруг острого бритвенного лезвия. Однако при растяжении их относительное удлинение составляет не более 1–2 %. Это объясняется тем, что пластическая деформация происходит в узко (10–40 нм) локализованных полосах сдвига, а за пределами этих полос деформация практически не имеет развития, что и приводит к низким значениям макроскопической пластичности при растяжении.

Лиу и Ли предложили механизм повышения прочности аморфных металл-металлоидных сплавов, получаемых закалкой из расплава. Этот механизм связан со взаимодействием областей с ближним порядком и элементов в виде сеток микродислокаций (рис. 18.52).

Если в сплаве отсутствуют подвижные микродислокационные элементы, то его прочность будет зависеть только от прочности границ таких областей. Управление свойствами этих границ возможно путем легирования. Предел текучести аморфных сплавов $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_6\text{Mo}_6\text{B}_{28}$ составляет соответственно 2400, 3600, 4500 МПа, в то время как предел текучести высокопрочных сталей обычно составляет не более 2500 МПа.

Для аморфных сплавов характерна четкая линейная связь между твердостью и прочностью. Для сплавов на основе Fe, Ni, Co справедливо выражение $\text{HV} = 3,2\sigma$, что позволяет с достаточной точностью использовать показания твердомера для определения прочностных характеристик. Энергия разрушения и ударная вязкость аморфных сплавов также значительно превышают эти характеристики для обычных кристаллических материалов – сталей и сплавов, тем более неорганических стекол. Характер излома свидетельствует о вязком разрушении металлических стекол.

Магнитные свойства. Отсутствие кристаллографической анизотропии и протяженных дефектов аморфных материалов благоприятно влияет на их магнитные свойства. В аморфных материалах,

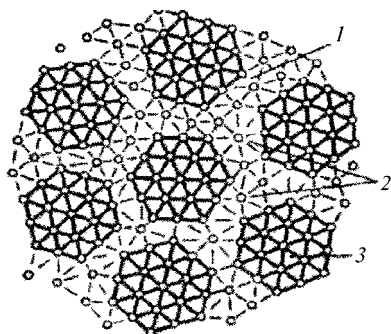


Рис. 18.52. Структура аморфного сплава по модели Лиу – Ли:

1 – микродислокационные элементы; 2 – сетка микродислокационных элементов; 3 – малые агрегаты с ближним порядком

не имеющих кристаллической решетки, отсутствует магнитная анизотропия, т. е. они являются магнитомягкими материалами.

Использование аморфных сплавов в качестве магнитомягких материалов требует оптимизации их химического состава и структуры по следующим критериям: температура Кюри (она должна быть достаточно высокой и приближаться к температуре Кюри лучших кристаллических магнитомягких сплавов или превышать ее); магнитная проницаемость; коэрцитивная сила; индукция насыщения и удельное электросопротивление (для аморфных сплавов оно по крайней мере в 3 раза выше, чем для кристаллических). Этими свойствами можно управлять не только при изменении химического состава, но и путем отжига, в том числе в магнитном поле. Например, сплав $(\text{Fe}_{0,97}\text{Mn}_{0,03})_{76}\text{Si}_{14}\text{B}_{10}$ имеет температуру Кюри на 150–200 °С выше, чем ферриты, а его эффективная магнитная проницаемость при частоте 20 кГц составляет $6 \cdot 10^3$ (для ферритов она равна $2 \cdot 10^3$).

Особые свойства аморфных сплавов как магнитомягких материалов обусловлены механизмом диссипации энергии при подведении внешней энергии. В силу своего структурного состояния они не способны диссипировать энергию путем пластической деформации, и поэтому их можно деформировать упруго в достаточно широком интервале напряжений без ухудшения магнитных свойств (пластическая деформация ухудшает магнитные свойства материала). Этим в значительной мере обусловлена достаточно широкая область применения аморфных сплавов как материалов с особыми магнитными свойствами.

Сплавы на основе железа характеризуются высокой магнитной индукцией насыщения ($B_s = 1,5\text{--}1,6$ Тл) и низкими потерями на перемагничивание при обычных и повышенных частотах (табл. 18.11).

АМС на основе железа применяются как материалы для сердечников высокочастотных трансформаторов различного назначения, дросселей, магнитных усилителей. Это обусловлено

Т а б л и ц а 18.11

Магнитные свойства электротехнических аморфных сплавов

	B_s , Тл	H_c , А/м	Удельные потери, Вт/кг	ρ , мкОм · см	$\lambda_s \cdot 10^6$
$\text{Fe}_{82}\text{Si}_8\text{B}_{10}$ (Amomet)	1,60	2,4	$P_{1,6/60} = 0,24$	155	33
$\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ (Amomet)	1,60	0,6	$P_{1,3/50} = 0,06$	125	40
$\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_{4,5}\text{C}_{1,5}$ (Metglas 2605C)	1,60	4,8	$P_{1,26/60} = 0,26$	125	40

низкими суммарными потерями, которые в лучших АМС данного класса оказываются на порядок ниже, чем у кремнистых электротехнических сталей. Сплав 2НСР, хотя и обладает более низкой индукцией насыщения (1,50–1,55 Тл), однако весьма прост в изготовлении, восприимчив к термической обработке, имеет низкие потери при повышенных частотах (при частоте 20 кГц и индукции 0,2 Тл потери равны 9 Вт/кг). Благодаря этим свойствам из всех выпускаемых аморфных магнитомягких сплавов на основе железа около 30 % составляет данный сплав.

Высококобальтовые сплавы обладают магнитострикцией, близкой к нулю. Основным достоинством этой группы АМС являются высокие магнитные свойства в полях с малой коэрцитивной силой, соответствующие уровню этих свойств в лучших пермаллоях.

Магнитные свойства АМС на основе кобальта приведены в табл. 18.12.

Ленты из аморфных кобальтовых сплавов применяют в сердечниках малогабаритных высокочастотных трансформаторов различного назначения, в частности для источников вторичного питания и магнитных усилителей. Их используют в детекторах утечки тока, системах телекоммуникаций и в качестве датчиков (в том числе типа феррозондовых), для магнитных экранов и температурночувствительных датчиков, а также высокочувствительных магнитных преобразователей.

Сплавы используют для магнитных головок, применяемых для записи и воспроизведения информации. Благодаря повышенному сопротивлению истиранию, высоким магнитным свойствам в полях

Т а б л и ц а 18.12

Магнитные свойства аморфных сплавов на основе кобальта

Показатель	Сплав								
	71КНСЗ	84КСР		86КТСР		84КХСР, ТО	82К3ХСР, ТО	82К2ХСР, ТО	82КГМСР
		ТМО	ТО*	ТО	ТМО				
B_s , Тл, в поле 800 А/м, не менее	0,5	0,7	0,7	0,95	0,95	0,58	0,43	0,33	0,7
H_c , А/м, не более	0,8	–	0,5	0,8	0,8	0,8	0,48	0,48	0,5
$\mu_{нач}$, не менее, при $H = 0,08$ А/м	20 000	–	10000	5000	–	20 000	80 000	90 000	20 000
B_r/B_s	–	<0,05	>0,4	>0,3	<0,05	>0,5	–	–	0,05
*ТО – термообработка без наложения магнитного поля.									

низкой напряженности, а в ряде случаев и достаточно большой B_s (сплавы 86КГСР, АМАГ183) сплавы на основе кобальта по ряду параметров превосходят магнитномягкие материалы, которые традиционно использовались для этих целей.

Многие металлические стекла на основе Fe, Co и Ni переходят в кристаллическое состояние при 700 К (приблизительно $1/2 T_{пл}$) в течение нескольких минут. Длительная эксплуатация этих материалов в течение нескольких лет возможна лишь при температурах, ниже указанной приблизительно на 300 К. Введение в состав сплава для повышения термической стабильности металлических стекол дополнительных элементов – металлов или металлоидов – повышает температуру и энергию активации кристаллизации. Увеличение энергии активации приводит к резкому повышению термической стабильности и периода сохранения аморфной структуры при умеренных температурах.

Таким образом, аморфные сплавы являются высокопрочным материалом с высокими упруго-пластическими характеристиками, имеющими очень малое деформационное упрочнение.

Аморфные элинвары используют для изготовления сейсмодатчиков, мембран манометров, датчиков скорости, ускорения и крутящего момента; пружин часовых механизмов, весов, индикаторов часового типа и других прецизионных пружинных устройств. В ФРГ разработан сплав марки Vitrovac-0080, содержащий 78 % никеля, бор и кремний. Сплав имеет прочность при растяжении $\sigma_b = 2000$ МПа, модуль Юнга $1,5 \cdot 10^5$ МПа, плотность 8 г/см³, электросопротивление 0,9 Ом · мм²/м, предел выносливости при изгибе около 800 МПа на базе 10^7 циклов. Сплав рекомендуется для изготовления пружин, мембран и контактов.

Аморфные материалы используют для армирования труб высокого давления, изготовления металлокорда шин и др. В перспективе возможно применение аморфных сплавов для изготовления маховиков. Такие маховики могут использоваться для аккумуляции энергии и покрытия пиковых нагрузок на электростанциях, для улучшения рабочих характеристик автомобилей и т. д.

Высокая прочность в сочетании с коррозионной стойкостью позволяют использовать аморфные сплавы для изготовления кабелей, работающих в контакте с морской водой, а также изделий, условия эксплуатации которых связаны с воздействием агрессивных сред. Из аморфной ленты изготавливают предметы бытового назначения: бритвенные лезвия, рулетки и др.

Аморфные высокоуглеродистые стали, содержащие Cr, Mo, W, обладают высоким сопротивлением разрушению и термической стабильностью: например, $Fe_{54}Cr_{16}Mo_{12}C_{18}$ имеет предел прочности при растяжении 3800 МПа и температуру кристаллизации 880 К.

При этом такие высокоуглеродистые сплавы имеют высокие коррозионные характеристики и не чувствительны к охрупчиванию при старении. Такие сплавы целесообразно использовать в высокопрочных композициях.

Сплавы Fe – Si – B с высоким магнитным насыщением были предложены для замены обычного кристаллического сплава Fe – Si в сердечниках трансформаторов, а также сплавов Ni – Fe с высокой магнитной проницаемостью. Отсутствие магнитокристаллической анизотропии в сочетании с довольно высоким электросопротивлением снижает потери на вихревые токи, в особенности на высоких частотах. Потери в сердечниках из разработанного в Японии аморфного сплава $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ составляют 0,06 Вт/кг, т. е. примерно в двадцать раз ниже, чем потери в текстурованных листах трансформаторной стали. Экономия за счет снижения гистерезисных потерь энергии при использовании сплава $\text{Fe}_{83}\text{B}_{15}\text{Si}_2$ вместо трансформаторных сталей составит только в США 300 млн. долл/год. Эта область применения металлических стекол имеет широкую перспективу.

Помимо чрезвычайно высокой начальной проницаемости, особенно на высоких частотах (10 кГц), а также нулевой магнитострикции металлические стекла на основе кобальта имеют высокую твердость и хорошие коррозионные характеристики, поэтому они находят применение в качестве материалов для магнитных записывающих головок. Благодаря высоким характеристикам широкое применение нашел разработанный в Японии сплав $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$. Методом закалки в валках производят ленту толщиной 50 мкм и шириной 15 мм с прекрасным качеством обеих поверхностей (шероховатость ± 3 мкм). Вследствие высокой плотности магнитного потока и высокой износостойкости записывающие головки, изготовленные из такой ленты, имеют лучшие общие характеристики, чем ферритные головки, а также головки из пермаллоев. Эти материалы находят применение в звуко-, видео-, компьютерном и другом записывающем оборудовании.

Сочетание высокой прочности, коррозионной стойкости и износостойкости, а также магнитомягких свойств обуславливает возможность и других областей применения. Например, возможно использование таких стекол в качестве индукторов в устройствах магнитной сепарации. Изделия, сплетенные из ленты, использовали в качестве магнитных экранов. Преимущество этих материалов в том, что их можно разрезать и изгибать для получения необходимой формы, не снижая при этом их магнитных характеристик.

Известно применение аморфных сплавов в качестве катализаторов химических реакций. Например, аморфный сплав Pd – Rh

оказался катализатором для реакции разложения NaCl на NaOH и Cl_2 , а сплавы на основе железа обеспечивают больший выход (около 80 %) по сравнению с порошком железа (около 15 %) в реакции синтеза $4\text{H}_2 + 2\text{CO} = \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

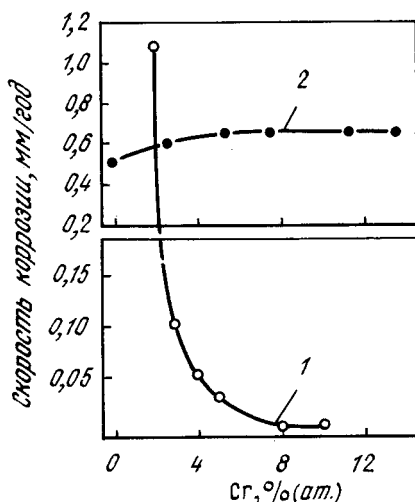
Поскольку стекла представляют собой сильно переохлажденную жидкость, их кристаллизация при нагреве обычно происходит с сильным зародышеобразованием, что позволяет получать однородный чрезвычайно мелкозернистый металл. Такая кристаллическая фаза не может быть получена обычными методами обработки. Это открывает возможность получения специальных припоев в виде тонкой ленты. Такая лента легко изгибается, ее можно резать и подвергать штамповке для получения оптимальной конфигурации. Весьма важным для пайки является то, что лента гомогенна по составу и обеспечивает надежный контакт во всех точках изделий, подвергаемых пайке. Припои имеют высокую коррозионную стойкость. Они используются в авиационной и космической технике.

Аморфные сплавы на основе железа и никеля, содержащие хром, обладают необычайно высоким сопротивлением коррозии в самых различных коррозионно-агрессивных средах.

На рис. 18.53 представлены скорости коррозии кристаллических образцов хромистых сталей и аморфных сплавов $\text{Fe}_{80-x}\text{Cr}_x\text{P}_{13}\text{C}_7$, определенные по потере массы образцов, выдержанных в концентрированном растворе NaCl . Коррозионная стойкость сплавов с содержанием хрома выше 8 % (ат.) на несколько порядков превышает стойкость классических коррозионностойких сталей. Аморфный сплав, не содержащий хрома, корродирует быстрее, чем кристаллическое железо, однако по мере увеличения содержания хрома скорость коррозии аморфного сплава резко снижается и при содержании 8 % (ат.) Cr и более не фиксируется микровесами после выдержки в течение 168 ч.

Аморфные сплавы практически не подвержены питтинговой коррозии, даже в случае анодной поляризации в соляной кислоте.

Рис. 18.53. Влияние содержания хрома на скорость коррозии аморфного сплава $\text{Fe}_{(80-x)}\text{Cr}_x\text{P}_{13}\text{O}_7$ (1) и кристаллического $\text{Fe}-\text{Cr}$ (2) в 1 н. NaCl при 30 °C



Высокая стойкость против коррозии обусловлена образованием на поверхности пассивирующих пленок, обладающих высокими защитными свойствами, высокой степенью однородности и быстротой образования. Помимо хрома повышению коррозионной стойкости способствует введение фосфора. В пленке высокохромистых кристаллических сталей всегда присутствуют микропоры, которые со временем преобразуются в очаги коррозии. На аморфных сплавах, содержащих определенное количество хрома и фосфора, пассивирующая пленка высокой степени однородности может образоваться даже в 1 н. HCl. Образование однородной пассивирующей пленки обеспечивается химической и структурной однородностью аморфной фазы, лишенной кристаллических дефектов, таких как выделения избыточной фазы, сегрегационные образования и границы зерен.

Сплав $\text{Fe}_{45}\text{Cr}_{25}\text{Mo}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$, пассивируясь даже в таком концентрированном растворе, как 12 н. раствор соляной кислоты при 60 °С, вообще почти не корродирует. По своей коррозионной стойкости этот сплав превосходит даже металлический тантал.

Аморфные металлы часто называют материалами будущего, что обусловлено уникальностью их свойств, не встречающихся у обычных кристаллических металлов (табл. 18.13).

Т а б л и ц а 18.13

Свойства и основные области применения аморфных металлических материалов

Состав сплава	Свойства	Применение
$\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$	Высокая прочность, высокая вязкость	Проволока, армирующие материалы, пружины, режущий инструмент
$\text{Fe}_{45}\text{Cr}_{25}\text{Mo}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$	Высокая коррозионная стойкость	Электродные материалы, фильтры для работы в растворах кислот, морской воде, сточных водах
$\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$	Высокая магнитная индукция насыщения, низкие потери	Сердечники трансформаторов, преобразователи, дроссели
$\text{Fe}_3\text{Co}_{70}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$	Высокая магнитная проницаемость, низкая коэрцитивная сила	Магнитные головки и экраны, магнетометры, сигнальные устройства
$\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$	Постоянство модулей упругости и температурного коэффициента линейного расширения	Инварные и элинварные материалы

Широкому распространению аморфных металлов препятствуют высокая себестоимость, сравнительно низкая термическая устойчивость, а также малые размеры получаемых лент, проволоки, гранул. Кроме того, применение аморфных сплавов в конструкциях ограничено из-за их низкой свариваемости.

18.7. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Общие сведения

К классу наноструктурированных материалов относят материалы с размером морфологических элементов в нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$).

Нанометровый масштаб материи открывает принципиально новые свойства вещества. У наноструктурированных материалов меняются параметры кристаллической решетки, теплоемкость, температура плавления, электропроводность, механические и физико-химические характеристики.

Придавая материалам новые свойства, нанотехнологии могут обеспечить прогресс во всех существующих областях науки и техники, а также открыть новые области знания.

В настоящее время широко используются ультрадисперсные порошки, нанопленки и нанопокрывтия, все больше расширяется применение объемных нанокристаллических материалов.

Благодаря быстрому развитию нанотехнологии такие термины, как квантовые точки, квантовые диполи, нанотрубки, фуллерены и прочие, бывшие еще недавно экзотическими, стали обычными характеристиками материалов и технологических процессов. Сейчас уже считается само собой разумеющимся, что квантовые точки, образованные группой атомов, можно не только увидеть (рис. 18.54, *а*), но и собрать в виде проволоки (рис. 18.54, *б*). Несколько нанопроволок, соединенных определенным образом, создают уже доказавшие свою работоспособность элементы квантовых компьютеров в виде полевых транзисторов (рис. 18.54, *в*) и интегральных схем (рис. 18.54, *г*).

При все большем уменьшении размеров зерен или частиц существенно увеличивается относительная доля атомов, находящихся на их границах или свободных поверхностях. Появляются аномалии в поведении электронов и квазичастиц, которые приводят к изменению физических свойств ультрадисперсных систем по сравнению с обычными материалами.

Как следствие, поведение ультрадисперсных материалов определяется процессами, происходящими не в теле, а на границах зерен или частиц. Так, нанокерамика может деформироваться

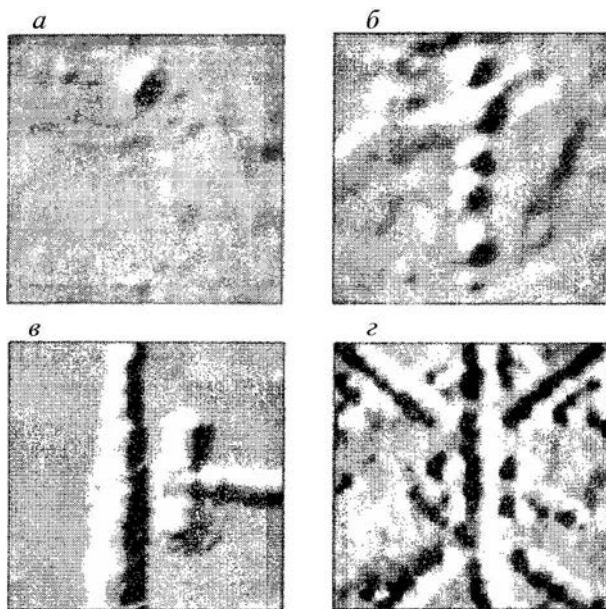


Рис. 18.54. Демонстрационное изображение ($0,4 \times 0,4$ нм) некоторых объектов нанометрового масштаба:

а – квантовая точка (поперечный размер 40 нм); *б* – квантовая проволока; *в* – квантовый полевой транзистор; *г* – интегральная схема (нейрон)

пластически достаточно заметно за счет скольжения по границам зерен, что противоречит хрупкому поведению обычной керамики.

Благодаря резкому увеличению количества границ наноматериалы могут служить в качестве твердофазного связующего для соединения других, в том числе разнородных крупнозернистых материалов.

Уменьшение размера зерна металла с 10 микрон до 10 нанометров дает повышение прочности примерно в 30 раз. Прогнозируется создание новых легких материалов с внутренней наноструктурой в десятки раз прочнее стали для изготовления всех видов наземных, воздушных и космических систем. Добавление нанопорошков к обычным порошкам при их прессовании приводит к уменьшению температуры прессования, повышению прочности изделий. При диффузионной сварке использование между свариваемыми деталями тонкой прослойки нанопорошка соответствующего состава позволяет сваривать разнородные материалы, в том числе некоторые трудносвариваемые сплавы металла с керамикой, а также снижать температуру диффузионной сварки.

В последнее десятилетие в промышленно развитых странах сформировалось научно-техническое направление "Наночастицы, материалы, технологии и устройства", которое становится самым быстрорастущим по объему финансирования в мире.

В 1980 г. были проведены исследования кластеров, содержащих менее 100 атомов. В 1985 г. Смайли и Крото с группой сотрудников нашли спектрографическое подтверждение того, что кластеры углерода C_{60} (фуллерены) проявляют необычайную стабильность. В 1991 г. С. Ииджима сообщил об исследовании углеродно-графитовых трубчатых нитей – нанотрубок.

Можно выделить несколько перспективных основных областей применения наноструктурированных материалов: тонкопленочные и гетероструктурные компоненты микро- и оптоэлектроники следующего поколения, нанопористые материалы для химической и нефтехимической промышленности (катализаторы, сорбенты, молекулярные фильтры и сепараторы), негорючие нанокompозиты на полимерной основе, топливные элементы, электрические аккумуляторы и другие преобразователи энергии, биосовместимые ткани для трансплантации, лекарственные препараты.

Методы получения наноструктурированных материалов

Основные понятия. Термин "нанометр" происходит от сочетания греческих слов *nanos* – карликовый и *metron* – мера. Единица измерения длины $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$. В последние десятилетия в физике, химии и технологии разработаны методы получения пленок веществ нанометровой толщины и ультрадисперсных частиц твердых тел, которые естественно описывать в терминах конструирования на молекулярном уровне.

Нанообъекты – это объекты (пленки, частицы, трубки и т. д.), для которых хотя бы один из трех размеров сравним с нанометром. На практике под наноструктурами понимают ансамбли размером 1–100 связанных между собой атомов.

Нанотехнологии – это технологии, позволяющие целенаправленно создавать и конструировать материалы и устройства на наноразмерном уровне. Нанотехнология дает возможность миниатюризации существующей техники и получения перспективных материалов со свойствами, регулируемыми на атомно-молекулярном уровне.

Получение нанопорошков. Выбор способа получения нанопорошков определяет их гранулометрический состав и форму частиц, а также содержание в них примесей.

В зависимости от условий получения наночастицы могут иметь сферическую, хлопьевидную, игольчатую формы, аморф-

ную или мелкокристаллическую структуру. Методы получения ультрадисперсных материалов разделяют на химические, физические, механические и биологические.

Химические методы синтеза включают различные реакции и процессы, в том числе процессы осаждения, термического разложения или пиролиза, химические реакции восстановления и гидролиза. Способ осаждения состоит в осаждении соединений различных материалов из растворов их солей. Ступенчатый нагрев твердых солей с раствором щелочей приводит к образованию оксидной суспензии с последующим восстановлением металла. В качестве восстановителей используют газообразные восстановители – обычно водород или твердые восстановители. Таким способом получают металлические нанопорошки с размером частиц от 10 до 100 нм.

Нанопорошки Fe, W, Ni, Co, Cu и ряда других металлов получают восстановлением их оксидов водородом. В качестве твердых восстановителей используют углерод, металлы или гидриды металлов. Таким способом получают нанопорошки металлов: Mo, Cr, Pt, Ni и др. Более сильными восстановителями являются гидриды металлов – обычно гидрид кальция. Так получают нанопорошки Zr, Hf, Ta, Nb.

Физические методы. Способы испарения с последующей конденсацией металлов, сплавов или оксидов в реакторе с контролируемой температурой и атмосферой. Исходное вещество испаряется путем интенсивного нагрева, с помощью газа-носителя подается в реакционное пространство, где резко охлаждается. Нагрев испаряемого вещества осуществляется с помощью плазмы, лазера, печи сопротивления и другими способами.

Испарение и конденсацию проводят в вакууме или в инертном газе, обычно гелии. Размер и форма частиц зависят от температуры процесса, состава атмосферы и давления в реакционном пространстве. Таким методом получают порошки Ni, Mo, Fe, Ti, Al. Размер получаемых частиц составляет несколько десятков нанометров.

Механические методы. Способы измельчения материалов механическим путем в различного типа мельницах – шаровых, планетарных, вибрационных, атриторах и др. Атриторы – это измельчительные аппараты с неподвижным корпусом-барабаном с мешалками, передающими движение шарам в барабане. Измельчение размалываемого материала размалывающими шарами, в отличие от других типов измельчающих устройств, происходит главным образом не за счет удара, а по механизму истирания.

Механическим путем измельчают металлы, керамику, полимеры, оксиды, хрупкие материалы. Степень измельчения зависит от

вида материала. Так, для оксидов вольфрама и молибдена получают крупность частиц порядка 5 нм, для железа – порядка 10–20 нм.

Разновидностью механического измельчения является механическое легирование, когда в процессе измельчения происходит взаимодействие измельчаемых материалов с получением измельченного материала нового состава. За счет взаимодиффузии в твердом состоянии возможно получение соединений таких элементов, взаимная растворимость которых при использовании жидкофазных методов пренебрежимо мала. Так получают нанопорошки легированных сплавов, интерметаллидов, силицидов и дисперсноупрочненных композитов с размером частиц 5–15 нм.

Получение объемных наноструктурных материалов

Возможны три основных способа получения наноструктурных материалов. К ним относятся контролируемая кристаллизация аморфных материалов, компактирование нанопорошков и интенсивная пластическая деформация материалов с обычным размером зерна.

Первый способ предусматривает нагрев аморфных материалов при их спекании, а также при горячем прессовании или экструзии. Возможно предварительное испарение и конденсация атомов с образованием нанокластеров, которые при последующем прессовании позволяют получать образцы диаметром до 15 мм с плотностью от 70 до 95 % от теоретической плотности соответствующего материала. При нагреве происходит кристаллизация аморфных сплавов. Мерой устойчивости аморфного состояния служит температура начала кристаллизации, которая значительно ниже температуры плавления. Например, аморфные сплавы на основе железа кристаллизуются при температуре 450–550 °С.

Другой способ связан с компактированием порошков, полученных способами механического измельчения и механического легирования. Для получения компактных материалов с малой пористостью применяют метод горячего прессования, когда прессование происходит одновременно со спеканием.

Следует учитывать, что повышение температуры компактирования может привести к быстрому росту зерен и выходу из наноструктурного состояния, а консолидация нанопорошков при низких температурах, даже в условиях высоких приложенных давлений, ведет к остаточной пористости.

Методы интенсивной пластической деформации предусматривают большие деформации при высоких приложенных давлениях. При этом происходит измельчение зерен металлов и сплавов до наноразмеров.

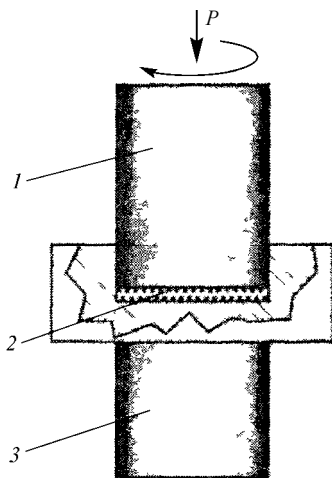


Рис. 18.55. Схема метода интенсивной пластической деформации при кручении под высоким давлением:

1 – пуансон; 2 – образец; 3 – суппорт

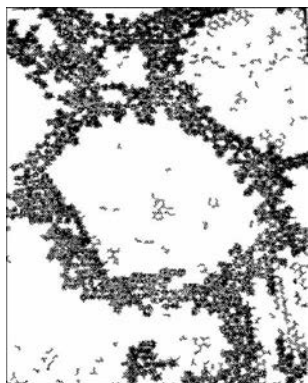
Этот принцип используется в установке для кручения под высоким давлением (рис. 18.55).

Образец помещается между бойками и сжимается под приложенным давлением (P) в несколько гигапаскалей, затем прилагается деформация с очень большими степенями (10 и более). Боек вращается, и силы поверхностного трения заставляют образец деформироваться сдвигом.

Полученные образцы имеют форму дисков диаметром 10–20 нм и толщиной 0,2–0,5 нм. Для формирования однородной ультрамелкозернистой структуры необходима деформация в несколько оборотов. При этом средний размер зерен в полученных образцах, как правило, составляет 100–200 мкм.

Особенности наноструктурных материалов

Благодаря ультрамелкозернистости наноструктурные материалы содержат в своей структуре большое количество границ зерен, которые играют определяющую роль в формировании их необычных физико-механических свойств. Х. Глейтером была предложена структурная модель нанокристаллического материала, не содержащего примесей и состоящего из атомов одного вида (рис. 18.56). Согласно этой модели нанокристалл состоит из двух структурных



составляющих кристаллитов-зерен (атомы представлены светлыми кружками) и зернограницных областей (черные кружки). Зернограницные области, где соединяются соседние кристаллиты, характеризуются пониженной атомной плотностью и измененными межатомными расстояниями. Их ширина обычно не превышает 2 межатомных расстояния.

Рис. 18.56. Атомная модель наноструктурного материала

Черным обозначены атомы в зернограницных областях, смещение которых превышает 10 % от межатомных расстояний

Т а б л и ц а 18.14

Некоторые фундаментальные свойства металлов в наноструктурном (НС) и крупнокристаллическом (КК) состояниях

Свойства	Материал	Значение	
		НС	КК
Температура Кюри, К	Никель	595	631
Намагниченность насыщения, $A \cdot m^2/kg$	Никель	38,1	56,2
Температура Дебая, К	Железо	240	467
Коэффициент диффузии, m^2/c	Медь в никеле	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-20}$
Предел растворимости при 293 К, %	Углерод в α -железе	1,2	0,06
Модуль Юнга, ГПа	Медь	115	128

Ультрамелкая микроструктура в объемных наноматериалах определяет их необычные свойства, в том числе характеризующие их фундаментальные, обычно структурно-нечувствительные параметры (табл. 18.14).

Температуры плавления и параметры кристаллических решеток наноматериалов и материалов с обычной структурой различаются. С уменьшением размеров частиц растет их суммарная поверхностная энергия, что приводит к понижению температуры плавления. Наноструктурные металлы и сплавы могут обладать высокой коррозионной стойкостью. Обычные углеродистые стали в наноструктурном состоянии обладают более высокими коррозионными свойствами, чем специальные нержавеющие стали.

Сравнение электрохимических характеристик аморфных, наноструктурных и кристаллических сплавов с 5 и 10 % (ат.) молибдена показало, что увеличение его содержания в кристаллических сплавах практически не изменяет их коррозионных свойств, в то время как аморфный и нанокристаллический сплавы с таким же количеством молибдена коррозионностойки как в серной, так и в соляной кислотах.

Физические свойства наноструктурных материалов значительно выше, чем у обычных кристаллических.

Наноструктурный нитинол проявляет исключительную сверхупругость и эффект памяти формы; в нанокompозите $Cu-Al_2O_3$ наблюдается сочетание высокой термостабильности и электропроводимости; наноструктурные магнитотвердые сплавы (систем Fe-Nb-B, Co-Pt и др.) демонстрируют исключительные магнитные гистерезисные свойства, а магнитомягкие наноматериалы проявляют очень низкую магнитную проницаемость (рис. 18.57).

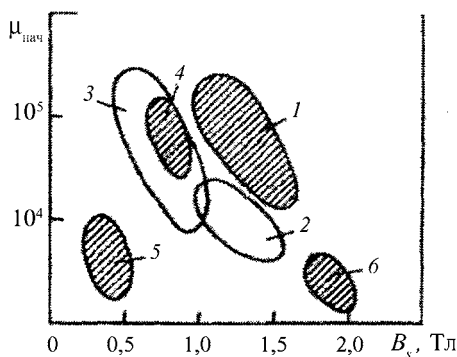


Рис. 18.57. Магнитные свойства магнитомягких материалов:

1 — нанокристаллические сплавы; 2 — аморфные сплавы на основе железа; 3 — аморфные сплавы на основе кобальта; 4 — пермаллой; 5 — Mn-Zn-ферриты; 6 — кремнистые электротехнические стали

Для нанокристаллических сплавов, получивших за рубежом название Finemet, характерно сочетание высоких значений магнитной индукции $B_s > 1,2$ Тл с гистерезисными магнитными свойствами на уровне магнитомягких кристаллических и аморфных сплавов ($\mu_{нач} = 10^5$).

Нанокристаллы твердого раствора α -Fe (Si) содержат около 18–20 % (ат.) кремния, причем твердый раствор находится в частично упорядоченном состоянии. После оптимальной с точки зрения магнитных свойств термической обработки (отжиг при 530–550 °С в течение 1 ч) объемная доля аморфной фазы составляет 20–40 %. Эта фаза обогащена Nb, Cu и В по сравнению с составом исходного аморфного сплава.

По сравнению с другими нанокристаллическими сплавами у сплава состава $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ (Finemet) самые лучшие магнитные свойства, он производится и используется в промышленных масштабах. Отечественной промышленностью выпускается сплав 5БДСР примерно такого же химического состава.

В Японии НКС с высокими свойствами выпускаются в виде ленты толщиной до 40 мкм и шириной 0,5–100 мм и маркируются FT-I. Составы этих сплавов отвечают формуле $\text{Fe}_{74,5-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$. Магнитные свойства этих сплавов приведены в табл. 18.15.

НКС применяют в сердечниках силовых и измерительных трансформаторов тока промышленной и повышенной частот (50–100 кГц), импульсных высокочастотных трансформаторов, роторов электродвигателей, датчиках, переключателях и других устройствах, основными требованиями к которым являются большая индукция насыщения, малые потери на перемагничивание, высокие значения проницаемости.

Особый интерес представляют механические свойства объемных наноструктурных материалов.

Таблица 18.15

**Магнитные свойства нанокристаллических сплавов и аморфных сплавов
на основе железа и кобальта**

Сплав	B_s , Тл	B_r/B_s	H_c , А/м	$\mu_{нач}$ при частоте, кГц			Удельные по- тери, Вт/кг	$\lambda_s \cdot 10^6$
				1	10	100		
Finemet	1,24	0,54	0,53	100 000	—	—	38,5	2,1
FT-III	1,35	0,90	0,8	5 000	—	—	130	2,3
FT-IM	1,35	0,60	1,3	70 000	50 000	16 000	48,3	2,3
FT-IL	1,35	0,7	1,6	22 000	22 000	15 000	42,8	2,3
АМС на основе Fe	1,41	0,16	6,9	6 000	6 000	5 800	63,5	20
АМС на основе Co	0,53	0,50	0,32	80 000	50 000	15 000	41,3	< 1

Согласно Р. З. Валиеву, формирование наноструктур способствует высокопрочному состоянию в соответствии с соотношением Холла – Петча, а также появлению низкотемпературной и высокоскоростной сверхпластичности.

Реализация этих возможностей позволит вести разработку новых высокопрочных и износостойких материалов, перспективных сверхпластичных сплавов, металлов с высокой усталостной прочностью.

Для нанокристаллических материалов характерно одновременное увеличение прочности и рост пластичности после интенсивных пластических деформаций. Известно, что при обычных обработках чем больше величина деформации, тем прочнее металл, но тем меньше ресурс его пластичности. Физическая природа нового явления связана с формированием наноструктур размером менее 100 нм и изменением микромеханизмов деформации.

Вследствие формирования наноструктур, наряду с движением решеточных дислокаций, активно происходят процессы на границах зерен, в частности зернограницное проскальзывание.

В главах, посвященных высокопрочным материалам, отмечалось, что сочетание прочности и пластичности является необходимым условием для разработки перспективных материалов. Поэтому достижение очень высокой прочности и пластичности в нанокристаллических металлах и сплавах, подвергнутых интенсивной пластической деформации, открывает пути создания принципиально новых конструкционных материалов, микроструктуры которых являются наноразмерными.

Такие наноструктурные материалы могут обладать более высокими значениями прочности, ударной вязкости, усталости, в

сравнении с используемыми в настоящее время промышленными материалами. По данным Р. З. Валиева, наноструктурный технический чистый титан ВТ1-0 после интенсивной пластической деформации проявляет очень высокие значения предела прочности $\sigma_b = 1010\text{--}1040$ МПа и выносливости $\sigma_{-1} = 591$ МПа, что превышает аналогичные параметры высоколегированного Ti сплава ВТ-6 ($\sigma_b = 990\text{--}1000$ МПа и $\sigma_{-1} = 567$ МПа). Это открыло путь для создания нового класса конструкционных материалов медицинского назначения с высокими усталостными характеристиками и ударной вязкостью – имплантатов, используемых в травматологии и ортопедии для несущих конструкций и устройствах травматологических аппаратов.

При этом в отличие от титановых сплавов, широко используемых в медицине, чистый титан обладает полной биологической совместимостью с живой тканью человека.

Высокопрочное состояние с пределом прочности более 800 МПа было реализовано в наноструктурных алюминиевых сплавах, что позволяет получать характеристики прочности более высокие, чем у сталей.

Перспективным направлением использования наноматериалов является введение их в жидкий расплав, а также добавка ультрадисперсных порошков к обычным порошкам при их прессовании и спекании.

При получении порошковой никель-молибденовой стали в твердом состоянии замена карбонильного никеля на его ультрадисперсный порошок повысила прочность изделий в 1,5 раза, а их пластические свойства в 4 раза. Добавка ультрадисперсного порошка состава 0,5 % Ni + 0,5–1 % Cu + 0,3 % C к порошку стали ПХ17Н2 позволяет получать порошковую сталь с ударной вязкостью 1,1–1,15 МДж/м², что приближается к уровню литой стали и в 1,5 раза превышает уровень ударной вязкости для ковanej стали Х17Н2. Пористость стали снижается при введении такой добавки с 10 до 5–6 %, твердость растет в 1,5 раза, достигая значений 1,2–1,6 ГПа.

Процесс измельчения структурных составляющих сплавов на макро- и микроуровне называют *модифицированием*. Процесс модифицирования предусматривает два механизма введения в металлический расплав частиц: по первому механизму – либо служащих самостоятельными центрами кристаллизации, либо образующих таковые в результате взаимодействия с расплавом; по второму механизму – блокирующих рост кристаллических образований, возникающих в охлаждающемся расплаве.

Результатом модифицирования металлических композиций является улучшение технологических свойств на стадии получе-

ния изделий, а также увеличение прочностных и пластических характеристик готовых изделий, особенно в случае применения для этой цели нанопорошковых материалов.

Применение наноматериалов в последние годы все более широко используется в промышленности. Некоторые страны и объединения (США, Япония, НАТО и др.) вкладывают сотни миллионов долларов в разработку способов синтеза, исследования свойств, производство наноматериалов, изготовление приборов и конструкций с использованием наноматериалов.

Объем рынка наноматериалов в США за пять лет с 1996 по 2000 г. вырос с 42 до 154 млн. долларов в год. Среднегодовой рост объема рынка наноматериалов составил около 30 %.

В настоящее время наноматериалы широко используются в микроэлектронике, способствуя дальнейшей миниатюризации электронных приборов, в защитных системах поглощения ВЧ и рентгеновского излучений, в качестве катализаторов (чему способствует огромная, порядка $5 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ удельная поверхность нанопорошков). В атомной энергетике таблетки ТВЭЛов изготавливаются из ультрадисперсных порошков UO_2 .

Металлические нанопорошки добавляют к моторным маслам для восстановления трущихся поверхностей. Наноматериалы используют в качестве сверхпрочных конструкционных материалов и износостойких покрытий. Пленочные наноматериалы плоской и сложной формы из магнитомягких сплавов используются для видеоголовок видеомagnитофонов, существенно превосходя по служебным свойствам традиционные материалы.

В медицине наноматериалы применяют для защиты персонала от рентгеновского излучения (перчатки, фартуки и т. п.), а также для лекарств быстрого усвоения и действия, используемых в экстремальных условиях (ранения в катастрофах, боевых действиях и т. п.).

В военном деле наноматериалы применяются в качестве радиопоглощающего покрытия самолетов-невидимок "Стелс", в новых видах взрывного оружия. В "графитовой бомбе" используются углеродные нановолокна, выводящие из строя энергосистемы противника. Трубочатые углеродные нановолокна перспективны для армирования композиционной "суперброни" для танков и бронелистов.

Использование наноматериалов в медицине

В последние годы для имплантации все шире используют легкие и прочные титановые сплавы. В отличие от нержавеющей сталей и кобальтовых сплавов, применение титановых сплавов резко снижает аллергические реакции. Еще более высо-

кую совместимость с тканями человеческого организма по сравнению со сплавами имеет чистый титан.

Наноструктурный чистый титан, полученный интенсивной пластической деформацией, используют для эндопротезов суставов, остеосинтеза трубчатых костей и позвоночника, а также специальных имплантатов для стоматологии.

Медицинские эксперименты свидетельствуют о практически полной биологической совместимости чистого титана с живой тканью.

Титан очень мало ионизируется в физиологических растворах ($2\text{--}6\text{ А/см}^2$ в год). Продукты его коррозии нетоксичны. Высокая удельная прочность титана при формировании наноструктур и его низкий модуль упругости являются весьма благоприятным сочетанием свойств при использовании в ортопедии и травматологии. В отличие от нержавеющей стали и кобальтовых сплавов, многоцикловые характеристики титана не понижаются при контакте с соевыми растворами, включая физиологические растворы (0,9 % NaCl).

Предел выносливости наноструктурного титана по сравнению с обычным титаном повышается почти в два раза, достигая 500 МПа, причем как в области многоциклового, так и малоциклового усталости.

Необычность свойств наноматериалов такова, что смело можно сказать: начиная с 90-х годов XX века научно-технический прогресс в значительной мере определяется наноматериалами и нанотехнологиями.

Фуллерены и нанотрубки – материалы будущего

До недавнего времени были известны две аллотропные модификации углерода – *алмаз* и *графит*. Но во второй половине XX в. были теоретически предсказаны, а затем впервые синтезированы еще две модификации углерода – *карбин* (1967 г.) и *фуллерен* (1985 г.).

В пространственной структуре алмаза каждый атом расположен в центре тетраэдра, вершинами которого служат четыре ближайших атома (рис. 18.58, *а*), а соседние атомы связаны ковалентными связями.

В кристаллической структуре графита атомы расположены в шестиугольных ячейках (гексагонах), образующих плоскости, размещенные слоями (рис. 18.58, *б*). Если внутри каждого слоя атомы углерода связаны ковалентно, что обуславливает высокую стабильность плоскости, то между слоями действуют слабые ван-дерваальсовы силы – это определяет способность графита к расслаиванию и скалыванию.

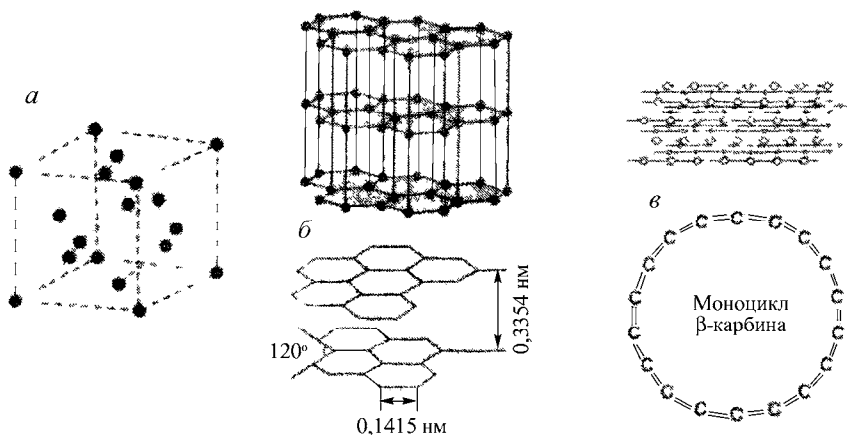


Рис. 18.58. Структура кристаллов алмаза (а), графита (б), линейных и кольцевых (C_{18}) цепей карбина (в)

После нескольких лет изучения природы и физико-химических свойств новых аллотропных модификаций углерода стало ясно, что они, и прежде всего фуллерен, могут найти широкое практическое применение и даже стать основой широкой гаммы важнейших материалов самого разного назначения.

Карбин представляет собой молекулы углерода, получаемые испарением графита при очень высоких температурах ($\approx 10\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$) с последующей конденсацией и кристаллизацией.

Фуллерен* был вначале смоделирован группой ученых США, а позднее теми же учеными был экспериментально получен так же, как и карбин, из паров графита (рис. 18.59).

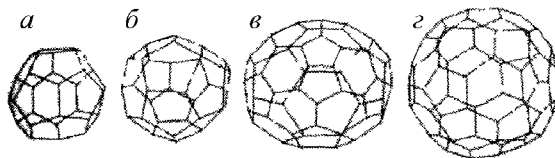


Рис. 18.59. Структура фуллеренов, составленных из пяти- и шестиугольных колец углерода

Число атомов С в фуллерене: 28 (а); 32 (б); 50 (в); 60 (г); 70 (д) – эти числа являются "магическими" для кластеров углерода

* Название "фуллерен" связано с именем американского архитектора и инженера Ричарда Фуллера (1892–1983), впервые построившего геодезический купол, состоящий из шести- и пятиугольников.

Внешний вид, физические и химические свойства перечисленных аллотропных модификаций углерода резко отличаются, несмотря на то, что в их образовании участвуют одни и те же атомы. Такое различие определяется разным типом связей, соединяющих атомы углерода.

Фуллерен представляет собой семейство шарообразных (сферических) замкнутых полых молекул разных размеров. Их поверхность состоит из соприкасающихся правильных пяти- и шестиугольников, в вершинах которых расположены атомы углерода.

Разные фуллерены этого семейства отличаются числом атомов углерода и соответственно числом многоугольников и диаметром шара (сферы). Общий символ фуллеренов – C_n , где n — число атомов углерода, образующих данный фуллерен.

Наиболее изучена структура, свойства и технология получения фуллерена C_{60} , который состоит из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников. Атомы углерода в вершинах многоугольников соединены ковалентными связями. Каждый атом связан в молекуле с тремя соседними атомами. Валентные электроны размещены на поверхности сферы вдоль направления связей.

Так как шестиугольник, в вершинах которого расположены атомы углерода, является основным элементом структуры как фуллерена, так и графита, логично предположить, что графит будет оптимальным исходным сырьем для синтеза фуллеренов. В настоящее время наиболее эффективным способом синтеза является термическое разложение слоистой структуры графита на фрагменты, из которых затем формируются C_{60} и другие фуллерены. Термическое разложение (испарение) графита, впервые реализованное в 1990 г., достигается либо омическим нагревом графитового электрода, либо лазерным облучением.

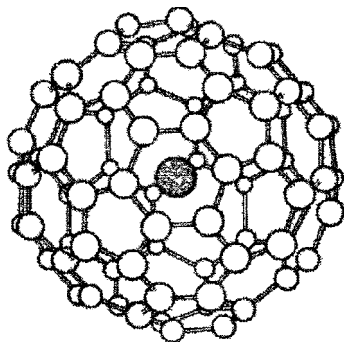
Центр шара свободен от атомов и представляет собой свободную сферу, в которой могут размещаться атомы других элементов. Они играют роль легирующих примесей. Легированные металлом фуллерены называют *металлофуллеренами*.

При осуществлении синтеза валентные электроны металла передаются фуллереновой оболочке. В результате внутри фуллерена оказывается положительный ион. От валентности внедренного иона зависят электрические свойства и тип магнитных свойств фуллеренов. На рис. 18.60 показана схема металлофуллерена Fe_xC_{60} .

Практический интерес представляют фуллерены в кристаллическом состоянии. В этом случае их называют *фуллеритами*. В решетках C_{60} существуют неперекрывающиеся зоны валентных электронов, по-разному занятые электронами. Эти зоны и характер их заполнения электронами определяют электрические и другие свойства фуллеритов.

Рис. 18.60. Эндометаллофуллерен

Фуллерит C_{60} ведет себя как полупроводник. Примеси (атомы, ионы, молекулы разной природы) могут размещаться в фуллеритах в центре полых фуллеренов (поры) и на их поверхности, замещая атомы углерода, т. е. образовывать растворы внедрения и замещения.



Интересной особенностью фуллеренов является то, что их превращение в алмаз происходит в значительно более мягких условиях по сравнению с графитом. Оно реализуется при комнатной температуре уже при давлении 20 ГПа, в то время как для графита необходимо приложить давление 35–40 ГПа при температуре $\approx 900^\circ\text{C}$. По данным В. Д. Бланка и С. Г. Буги, под давлением были синтезированы образцы фуллеренов, объемно-прошитые ковалентными связями. Такой материал может царапать алмаз.

Важное значение, помимо фуллеренов, имеют близкие по механизму образования *наноразмерные углеродные трубки* (УНТ), схема которых показана на рис. 18.61. Они были экспериментально обнаружены одновременно с фуллеренами в 1991 г. УНТ получают при конденсации углеродно-металлического пара путем каталитического пиролиза углеводородов. В простейшем случае УНТ можно представить как свернутый в цилиндр лист графита моноатомной толщины, в котором атомы углерода расположены в вершинах шестиугольников. УНТ различаются по диаметру и размещению шестиугольников по длине трубки. На концах нанотрубок образуются шапочки конической или полусферической формы (см. рис. 18.61). Нанотрубки могут быть однослойными и многослойными. Многослойные трубки имеют внешний диаметр 4–5 нм и состоят из вставленных одна в другую многослойных трубок все меньшего диаметра (по типу "матрешек").

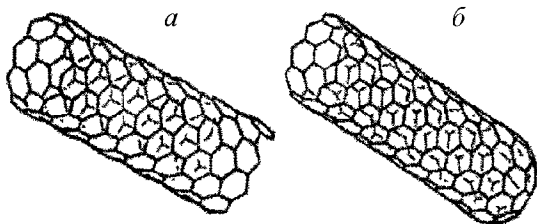


Рис. 18.61. Схема однослойной нанотрубки:

a – открытой; *б* – закрытой с одной стороны

Таблица 18.16

Свойства некоторых волоконных материалов

Материал	Предел прочности на разрыв, ГПа	Модуль Юнга, ГПа	Плотность, кг/м ³
Сталь	1–5	200	7900
Бериллиевое волокно	3,3	310	1870
Борное волокно	3,5	400	2450
Плавленный кварц	2,4–4,5	73	220
Стекло-пирекс		62	2320
Стекловолокно		72,4–85,5	2490–2540
Кевлар	3,6	130	1440
Углеродные волокна	2–5	250–830	1850
Кабель из УНТ	150	630	1300

Углеродные нанотрубки сочетают аномально высокие значения прочностных и упругих свойств – предел прочности на разрыв равен 30–100 ГПа при значениях модуля упругости Юнга от 1,0 до 1,4 ГПа. В табл. 18.16 приведены сравнительные данные прочностных и упругих характеристик ряда волоконных материалов (для кабеля из УНТ данные получены расчетом). Кроме того, трубка может изгибаться.

В последнее время все большее внимание привлекают многостенные наполненные нанотрубки с внешним диаметром 2–70 нм и длиной до 60 мкм.

Особенности химии УНТ проявляются в модифицировании НТ (заполнение внутренней полости реагентами, прививка функциональных групп и декорирование боковой поверхности НТ, замещение атомов углерода атомами других элементов, внедрение "посторонних" атомов и молекул в межтрубное пространство ансамблей НТ и др.), использование НТ в качестве катализаторов, адсорбентов газов, контейнеров для радиоактивных веществ и т. д.

На основе использования необычных, иногда уникальных свойств УНТ созданы многочисленные разработки, имеющие самое разнообразное практическое приложение. Среди этих разработок можно отметить базовые элементы электронных систем, новые композиционные материалы, зонды для атомно-силовой микроскопии, нановесы, сверхпрочные нити и канаты, лампы накаливания и др. Уже созданы бездефектные УНТ длиной до 4 мкм, что в 40 раз больше средней длины используемых кремниевых чипов. НТ с несколько менее совершенными механическими свойствами достигают длины 120 мкм, что позволяет

рассматривать их как основу конструкционных материалов следующего поколения.

В последнее время все большее внимание привлекают многостенные наполненные нанотрубки с внешним диаметром 2–70 нм и длиной до 60 мкм.

Трубки, наполненные железом, никелем, кобальтом, а также интерметаллидами самария с кобальтом типа Sm_xCo_y , используются в магнитных чернилах и тонерах при ксерографии. Трубки, наполненные карбидами тугоплавких металлов (TaC , NbC , MoC), при температурах ниже 10 К могут использоваться как наносверхпроводники.

Области эффективного использования фуллеренов, фуллеритов и нанотрубок находятся на стадии интенсивного изучения. По прогнозам, они будут чрезвычайно перспективны в электронике и приборостроении, в медицине и других областях.

Пленки фуллеритов будут очень эффективны как новый полупроводниковый материал нанометровых размеров для традиционных областей электроники в качестве транзисторов, фотодиодов, в приборах нелинейной оптики.

В электронике фуллереновые слои должны быть эффективны в качестве буферных прослоек, например при ориентированном росте пленок алмаза и карбида кремния. Они ускоряют в несколько раз скорость роста этих пленок, понижают температуру их получения, расширяют круг материалов подложек в силу хорошей адгезии фуллереновых слоев.

Широкое использование фуллеренов в медицине связано с их хорошей совместимостью с тканями человеческого организма.

Нанотрубки отличаются высокими значениями модуля Юнга и механической прочности и потому перспективны как наноразмерный материал с высокими механическими свойствами.

Г л а в а 19

ЛИТЕЙНЫЕ СТАЛИ

19.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ЛИТЕЙНЫХ СТАЛЕЙ

В настоящее время благодаря общим успехам в литейном производстве, и в частности достижениям литейного металлостроения, в машиностроении, в том числе в специальном машиностроении, широкое применение находят стальные отливки, причем часто взамен поковок и штамповок.

Для изготовления стальных фасонных отливок применяются литейные стали, отличительными чертами которых являются удовлетворительные литейные свойства – жидкотекучесть, заполняемость, трещиностойчивость (стойкость против образования горячих трещин), склонность к образованию усадочных пороков. Удовлетворительные литейные свойства стали позволяют получать сложные фасонные, часто тонкостенные отливки без дефектов – незаливов, горячих трещин, усадочных пороков.

Однако обеспечение надлежащего качества отливок – важное, но не определяющее условие разработки и применения для их изготовления специальной группы сталей – литейных сталей.

Принципиально важной отличительной особенностью литейных легированных сталей по сравнению с деформируемыми является их возможность обеспечивать высокие характеристики механических свойств металла отливок без использования мощного инструмента – пластической деформации металла, которая определяет высокий уровень прочностных и особенно пластических свойств у деформируемых сталей. Связано это с тем, что при пластической деформации металла происходят существенные качественные изменения литой структуры: разрушаются дендриты, измельчаются первичные зерна, разрушаются неметаллические включения в объеме зерен, а также неметаллические прослойки на границах первичных зерен, устраняется межкристаллитная пористость и существенно уменьшается химическая (ликвационная) неоднородность (рис. 19.1).

Учитывая это, в литейном металловедении особое внимание уделяется формированию *первичной структуры* металла отливок, т. е. той структуры, которую имеют отливки после первичной кристаллизации и полного затвердевания металла. Основной задачей при этом является обеспечение условий для уменьшения до минимума химической неоднородности металла в процессе его кристаллизации из жидкого состояния. В этом случае можно свести к минимуму их вредное влияние на пластичность и вязкость литейных сталей.

Так как при затвердевании жидкой стали преимущественно образуются кристаллы сложной формы – дендриты, то химическая неоднородность (ликвация), возникающая в пределах каждого дендрита, будет определять химическую и соответственно структурную неоднородность всего объема затвердевающего металла в отливке.

Существенное влияние на развитие процессов ликвации в отливках оказывают следующие факторы: температура и интервал затвердевания стали, диффузионная способность элементов состава

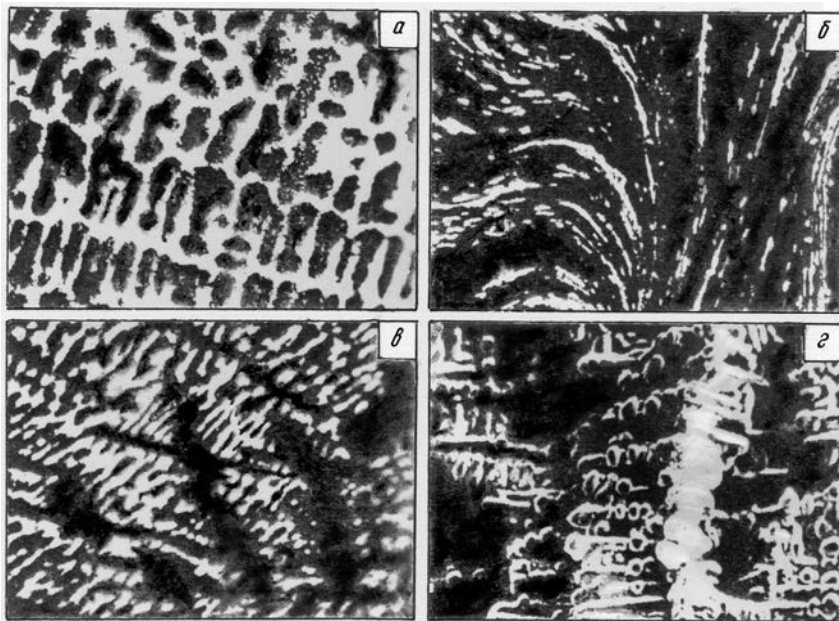


Рис. 19.1. Дендритная структура литейной стали 35Л:

а – шлиф; *б* – излом; *в* – излом после обжатия 10 %; *г* – после обжатия 40% . $\times 100$

стали, теплоемкость и теплопроводность стали, поверхностное натяжение и вязкость стали.

Основным фактором, обобщающим и определяющим влияние физико-химических свойств стали на ликвацию при кристаллизации жидкого металла, является распределение химических элементов, входящих в состав стали, между твердой и жидкой фазой в период затвердевания металла отливки. Характер этого распределения определяется *коэффициентом распределения*

$$K = C_t / C_{ж}$$

и *коэффициентом ликвации*

$$[1 - K] = (C_{ж} - C_t) / C_{ж},$$

где C_t – концентрация элемента в твердой фазе в данный момент времени затвердевания металла отливки; $C_{ж}$ – концентрация элемента в жидкой фазе перед затвердеванием металла.

Значения коэффициентов распределения в двойных сплавах на основе железа важнейших элементов с учетом их расположения в периодической системе Д. И. Менделеева показаны на рис. 19.2.

B 0,1	C 0,18	N 0,3	O 0,02
Al 0,5	Si 0,6	P 0,13	S 0,01

Ti 0,5	V 0,9	Cr 0,95	Mn 0,84	Fe 1	Co 0,9	Ni 0,8	Cu 0,65	Zn ~0,3	Ge ~0,5	As ~0,25
Zr ~0,5	Nb 0,18	Mo 0,8							Sn ~0,5	Sb ~0,4
Hf ~0,25	Ta ~0,33	W 0,95								

Рис. 19.2. Равновесные коэффициенты распределения важнейших элементов в двойных сплавах на основе железа с учетом их расположения в периодической системе

Зависимость развития дендритной ликвации в стали от коэффициентов распределения вводимых в ее состав элементов (рис. 19.3) указывает на то, что чем меньше коэффициент распределения добавки в сталь, тем сильнее выражена неоднородность ее распределения в структуре и тем интенсивнее она накапливается по границам зерен.

Коэффициент распределения в значительной степени зависит от растворимости добавляемого элемента. С понижением растворимости добавки уменьшается абсолютное значение коэффициента распределения и более интенсивным становится его воздействие на развитие дендритной ликвации в отливках. Наоборот, большая растворимость добавляемого элемента в твердом состоянии — необходимое условие для более равномерного распределения его в структуре стали.

Для появления дендритной формы кристаллов в железе и стали и соответственно для проявления дендритной ликвации необходимо, чтобы количество легирующих элементов с большой растворимостью (Cr, Ni, Mn, Mo, W и др.) было выше 1 % (мас.), а для элементов с малой растворимостью (C, P и др.) достаточно их содержание 0,2 % (мас.).

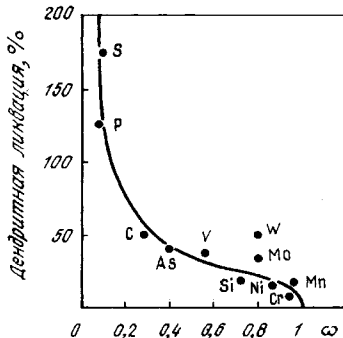


Рис. 19.3. Зависимость развития дендритной ликвации в стали от коэффициентов распределения элементов в железе

Однако на развитие дендритной ликвации различных составов сталей, представляющих собой многокомпонентные системы, оказывает влияние характер взаимодействия компонентов сталей друг с другом.

Так, с увеличением содержания углерода в стали микронеоднородность состава по хрому, марганцу, кремнию и особенно по молибдену повышается, а по никелю уменьшается (рис. 19.4). Медь в углеродистых сталях ликвирует так же, как и никель.

Значительное влияние на ликвацию в стали оказывает содержание добавки. Так, при увеличении содержания молибдена в стали с 0,18 до 0,6 % коэффициент его ликвации K уменьшается от 7 до 1,8.

Кремний усиливает ликвацию фосфора в стали и способствует появлению дендритной эвтектики в ее структуре.

Ликвация углерода в сталях определяется характером его взаимодействия с элементами, входящими в состав стали. Элементы, сильно понижающие активность углерода (W, Mo, Cr, V, Ti, Nb и др.), вызывают усиление неоднородности его распределения. Элементы, повышающие активность углерода (Cu, Ni, Co, Si и др.), мало изменяют характер его распределения при затвердевании – углерод сосредоточивается в основном в дефектных местах кристаллической структуры.

Таким образом, при изготовлении стальных отливок в них неизбежно развивается дендритная ликвация металла, степень развития которой во многом зависит от состава литейной стали. Поэтому степень развития ликвации и остаточные явления, связанные с ней, можно в известной степени регулировать. Во-первых, целесообразно, по мере возможности, ограничивать содержание углерода в сталях. Во-вторых, следует в минимальном количестве вводить в сталь элементы, образующие стойкие химические

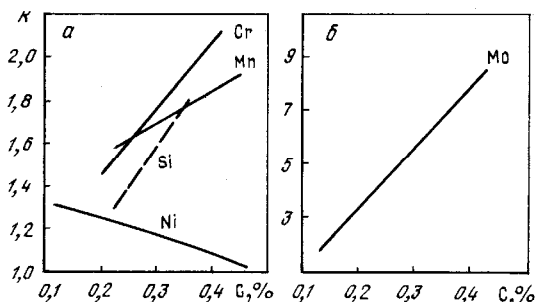


Рис. 19.4. Влияние содержания углерода на ликвацию хрома, марганца, кремния, никеля и молибдена в железе

соединения (например, карбиды, нитриды), так как эти элементы ликвируют сильнее остальных элементов. В-третьих, в сталях, в которых неизбежно присутствуют сильно ликвирующие элементы, необходимо вводить дополнительные элементы, которые будут уменьшать дендритную ликвацию в металле (например, Ni, Si и др.).

Обеспечение минимальной величины дендритной ликвации и структурной неоднородности в литейных сталях за счет оптимизации их химического состава позволяет получать у этих сталей высокие значения не только прочностных свойств, но и пластичности и вязкости без использования пластической деформации, т. е. в литом состоянии (после соответствующей термообработки).

19.2. КЛАССИФИКАЦИЯ И МАРКИРОВКА ЛИТЕЙНЫХ СТАЛЕЙ

В машиностроении для изготовления стального фасонного литья в соответствии с ГОСТ 977–88 применяются три группы литейных сталей: *нелегированные* (углеродистые), *конструкционные легированные* и *легированные со специальными свойствами*.

Углеродистые литейные стали обозначаются так: 15...55Л, где цифры указывают содержание углерода в сотых долях процента, а буква Л указывает на принадлежность к литейным сталям. В этих сталях, как правило, содержится марганец в количестве 0,3–0,9 % и кремний в количестве 0,2–0,52 %. Хром, никель и медь допускаются в этих сталях в количестве не более 0,3 % каждого. Содержание серы и фосфора ограничивается значениями 0,45 и 0,04 % соответственно.

Углеродистые литейные стали применяются обычно в нормализованном, нормализованном и отпущенном состоянии, в улучшенном состоянии и после нормализации, закалки и высокого отпуска. В последнем случае нормализация выполняет роль предварительной термообработки, целью которой является подготовка литой структуры для окончательной термической обработки.

Легированные литейные стали маркируются аналогично деформируемому конструкционным сталям, за исключением того, что в конце литейной марки стоит буква Л вместо А, Ш, ВД. Например, сталь 30ХГСЛ аналогична деформируемой стали 30ХГСА.

В группу конструкционных легированных литейных сталей входят марганцовистые (например, 35ГЛ), марганцекремнистые (например, 20ГСЛ), хромистые (например, 40ХЛ), хромоникелевые (например, 35ХНЛ), хромомарганцекремнистые (например, 30ХГСЛ), хромомарганцекремнистованадиевые (например, 23ХГС2МФЛ) и так называемые медистые стали (например, 08ГДНФЛ и 12ДН2ФЛ), в которые дополнительно специально введена медь (Д) для обеспечения эффекта дисперсионного упрочнения стали.

Для удобства выбора легированных литейных сталей с целью изготовления конкретных стальных отливок с заданным уровнем характеристик механических свойств все они разбиты на группы в соответствии с обеспечиваемой ими величиной предела текучести $\sigma_{0,2}$, категорией прочности, и соответственно после нормализации и отпуска обозначаются буквой К, а после закалки и отпуска – буквами КТ.

В соответствии с этим все легированные литейные стали разделены на две группы: стали, обеспечивающие категории прочности К в пределах от К-25 до К-55, и стали, обеспечивающие категории прочности КТ в пределах от КТ-35 до КТ-120. Причем одни и те же стали могут входить в обе эти группы. Например, сталь 08ГДНФЛ может обеспечивать категорию прочности К-30 и КТ-40.

В разработанных в 80-е годы XX века литейных высокопрочных экономнолегированных сталях, входящих в ГОСТ 977–88 (например, 17Х7Г3СМЛ, 23ХГС2МФЛ, 25Х2ГНМЛ, 17Х5Г5С2МЛ и 30Х3С3ГМЛ), реализованы принципы, изложенные в разд. 19.1. Благодаря этому, в них удалось получить наряду с высоким уровнем прочностных свойств также высокие значения пластичности и вязкости, которые сравнимы с аналогичными значениями деформируемых сталей. Это позволило перейти на изготовление многих ответственных нагруженных деталей с ковано-штампованного варианта на литейный.

Высоколегированные литейные стали со специальными свойствами маркируются аналогично деформируемому, но с добавлением буквы Л. Например, сталь 10Х18Н9Л, 12Х18Н9ТЛ (аналогичные деформируемые стали 10Х18Н9, 12Х18Н9Т).

В эту группу сталей входят коррозионностойкие стали 20Х13Л, 10Х18Н9Л, 12Х18Н9ТЛ и др.; жаростойкие и жаропрочные стали 20Х20Н14С2Л, 20Х25Н19С2Л, 40Х24Н12СЛ и др.; износостойкая сталь 110Г13Л.

19.3. ОСОБЕННОСТИ ТЕРМООБРАБОТКИ ЛИТЕЙНЫХ СТАЛЕЙ

Литейные стали, так же как и деформируемые, применяются после соответствующей термической обработки, обеспечивающей получение требуемого уровня характеристик механических свойств.

Однако, если у деформируемых сталей окончательная термическая обработка, как правило, оказывается эффективным средством управления свойствами стали, то в литейных сталях нередко наследственное влияние первичной структуры стали (особенно первичных границ зерен и химической неоднородности), которая уменьшает эффективность окончательной термической обработки. Это связано с тем, что несмотря на получаемую после окончательной

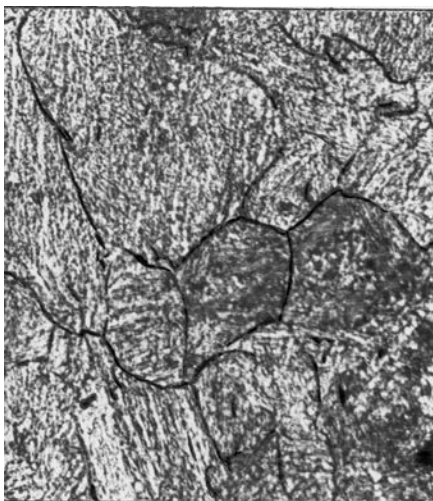


Рис. 19.5. Границы первичных зерен на фоне вторичной (термообработанной) структуры литейных сталей

термообработки мелкозернистую структуру литейной стали, разрушение испытуемого образца или изделия из нее будет происходить по границам первичных зерен, на которых даже после термообработки часто сохраняются сегрегации углерода и других охрупчивающих примесей (рис. 19.5).

Учитывая особенности литой структуры литейных сталей, для них, как правило, рекомендуется применять нагрев

отливок при термообработке до более высоких температур в сравнении с температурами нагрева аналогичных деформируемых сталей.

Кроме того, при изготовлении литых нагруженных деталей, работающих в условиях ударного и циклического нагружения, рекомендуется перед окончательной термической обработкой (закалка и отпуск, нормализация и отпуск) проводить предварительную термообработку (нормализация или закалка) с нагревом до температур на 30–50 °С выше, чем при проведении окончательной термообработки. Это позволяет лучше подготовить литую структуру для более эффективного влияния на нее окончательной термообработки.

Термообработка однофазных литейных сталей (ферритных и аустенитных), так же как аналогичных деформируемых сталей, заключается в высокотемпературном нагреве сталей для полного растворения избыточных фаз и получения однородной гомогенной структуры и в последующей закалке с фиксацией этой структуры при комнатной температуре. Температура нагрева литейных сталей в этом случае, как правило, выше температур нагрева деформируемых сталей.

При необходимости для некоторых сталей после закалки проводится старение (высокий отпуск) для обеспечения необходимого упрочнения матрицы за счет выделения упрочняющих фаз (карбиды, интерметаллиды и др.).

19.4. ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЛИТЕЙНЫХ СТАЛЕЙ

Литейные стали предназначены для изготовления фасонных отливок (литых заготовок), из которых получают детали для различных изделий и оборудования. Во многих случаях литье явля-

ется единственной возможностью получения заготовок сложной формы, так как ни ковкой, ни штамповкой часто не удастся заполнить сложные ажурные объемные детали.

Так как литьем можно получать стальные отливки массой от нескольких граммов до нескольких десятков тонн, то соответственно литейные стали должны обеспечивать требуемый уровень механических свойств в таких отливках и одновременно иметь такой уровень литейных свойств, который позволил бы обеспечить надлежащее качество отливок, т. е. они должны быть без пористости, горячих трещин, с полностью залитыми стенками и т. д.

При использовании литейных сталей следует учитывать способ изготовления отливок.

При изготовлении отливок методом литья по выплавляемым моделям заливка стали производится, как правило, в горячие керамические формы. Поэтому перепад температур между металлом и формой оказывается не очень большим, и соответственно процесс затвердевания стали будет происходить замедленно. В этом случае создаются более благоприятные условия для развития ликвационной и структурной неоднородности стали. Поэтому для такого метода литья необходимо применять литейные стали с минимальной склонностью к развитию химической неоднородности.

При изготовлении стальных отливок методом литья в кокиль или в металлооблицовочные формы, наоборот, создается большой перепад температур между металлом и формой, и кристаллизация металла происходит ускоренно. Ликвационные процессы в этом случае также получают сильное развитие, так как в этом случае диффузия подавлена и не успевает произойти некоторое выравнивание состава стали. Кроме того, жесткие металлические и металлооблицовочные формы обязывают применять литейные стали с повышенной стойкостью против горячих трещин.

В целом же можно отметить, что правильный подбор стали позволяет гарантированно обеспечивать требуемый уровень механических свойств в литых заготовках и надлежащее качество отливок при изготовлении их любым способом.

Г л а в а 20

ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

20.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Методы порошковой металлургии позволяют создавать принципиально новые материалы, которые сложно или даже невозможно получить другими способами. С помощью этих методов можно получить многослойные композиции, различные

комбинации металлических и неметаллических компонентов, пористые материалы с широким диапазоном контролируемой пористости, изделия из тугоплавких металлов и т. д. Порошковая металлургия дает возможность свести к минимуму отходы металла в стружку, упростить технологию изготовления деталей и снизить трудоемкость их производства.

Технологический процесс изготовления изделий из порошков включает получение порошков, подготовку шихты, формование, спекание, горячее прессование и штамповку. Иногда применяют дополнительную обработку, состоящую из пропитки деталей смазками, термической и химико-термической обработки, калибровки и обработки резанием.

Размеры частиц порошка обычно составляют от 0,1 мкм до 0,1 мм. Более крупные фракции называют гранулами, а более мелкие – пудрой.

Металлические порошки получают физико-механическими и химико-металлургическими способами. В основе физико-механических способов получения порошков лежат методы механического измельчения металлов в твердом и жидком состояниях. К ним относятся дробление и размол стружки в мельницах, распыление расплавленного металла струей сжатого воздуха, газа или жидкости, грануляция при литье расплавленного металла в жидкость и пр.

К химико-металлургическим способам относятся способы восстановления металлов из оксидов, электролитическое осаждение металлов из водных растворов солей, термическая диссоциация карбонильных соединений металлов.

При формовании заготовок из порошков определенного химического состава прессованием им придают форму и размеры готовых деталей, после чего направляют на спекание. При спекании непрочные прессованные заготовки превращаются в прочное спеченное тело со свойствами, приближающимися к свойствам беспористого компактного материала. Температура спекания деталей из конструкционных материалов на основе железа с добавками графита, никеля и других компонентов составляет 1100–1200 °С. Температура спекания изделий антифрикционного назначения на основе железа составляет 1000–1050 °С, на основе бронзы – 850–950 °С. Спекание проводят в течение 0,5–1,5 ч в нагревательных печах, как правило, в защитной атмосфере или в вакууме для предотвращения окисления частиц порошка. Для получения более высоких характеристик механических и служебных свойств материалов и повышения точности размеров после формования и спекания дополнительно производят горячее прессование, штамповку, прокатку.

Термической обработке порошковых деталей присущи некоторые специфические особенности. Пористость повышает окисляемость порошковых материалов, вследствие чего их нагрев це-

лесообразно проводить в защитной атмосфере. Поры, заполненные газом, снижают теплопроводность, что ухудшает прокаливаемость пористых материалов по сравнению с компактными. Для пористых деталей целесообразно применение закалки с резким охлаждением в струе воды или с энергичным перемешиванием для ускорения срыва паровой рубашки, затрудняющей охлаждение. После закалки детали должны обязательно просушиваться до полного удаления влаги из пор.

В ряде случаев дополнительно проводят химико-термическую обработку деталей из порошковых материалов. Цементацию и нитроцементацию применяют для повышения твердости и износостойкости поверхностного слоя. Азотирование позволяет получать высокую твердость, усталостную прочность и коррозионную стойкость деталей.

Сульфидирование применяется с целью уменьшения коэффициента трения для повышения износостойкости и твердости железных и железо-графитовых изделий. Наиболее простой способ сульфидирования – пропитка серой путем погружения пористых изделий в расплавленную серу при 140–160 °С (выдержка 10–15 мин) с последующим нагревом до 400–500 °С в герметизированной печи с азотводородной атмосферой.

Оксидирование обработкой паром применяется для повышения износостойкости и коррозионной стойкости порошковых деталей на железной основе. Обычно используется обработка паром при 550 °С в течение 1 ч с последующим охлаждением в масле. При взаимодействии паров воды с железом на поверхности деталей и на поверхности открытых пор образуется прочная коррозионная пленка.

20.2. КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Конструкционные детали являются наиболее распространенным видом продукции порошковой металлургии. Учитывая почти полное отсутствие отходов, они имеют минимальную стоимость и трудоемкость. Различают конструкционные порошковые материалы общего назначения, заменяющие обычные углеродистые и легированные стали, чугуны и цветные металлы, и материалы, обладающие специальными свойствами – высокой износостойкостью, твердостью, жаропрочностью, коррозионной стойкостью, специфическими магнитными и электрическими характеристиками. В зависимости от условий нагружения различают мало-, средне- и тяжелонагруженные детали, которые в свою очередь делятся на тяжелонагруженные статическими и динамическими усилиями.

Чем выше требования по прочности, тем меньше должна быть пористость металла. Порошковые детали делятся на четыре группы по плотности (пористости).

Тяжелонагруженные статическими усилиями детали изготовляют из порошков углеродистых или легированных сталей и цветных сплавов. Пористость материала не должна превышать 9 %. Изделия получают холодным прессованием и спеканием с последующей дополнительной горячей и холодной штамповкой или горячим прессованием. Применяют также пропитку легкоплавкими металлическими расплавами с последующей термической обработкой.

Тяжелонагруженные динамическими нагрузками детали изготавливают из порошков углеродистых и легированных сталей и сплавов цветных металлов с пористостью не более 2 %. В этом случае проводят холодное прессование, спекание, горячую штамповку, горячее прессование или химико-термическую обработку.

На рис. 20.1 представлена зависимость относительной прочности $\sigma_{отн} = (\sigma_{пор}/\sigma_{комп}) \cdot 100\%$ от относительной плотности $\gamma_{отн} = (\gamma_{пор}/\gamma_{комп}) \cdot 100\%$ порошковых материалов при различных технологических процессах формообразования, где $\sigma_{пор}$, $\gamma_{пор}$ – прочность и плотность порошковых материалов; $\sigma_{комп}$, $\gamma_{комп}$ – прочность и плотность компактных материалов.

С увеличением плотности одновременно возрастают пластичность и ударная вязкость. Изменяя пористость, можно регулировать плотность и механические свойства, подбирать материалы с заданным уровнем свойств для конкретных условий работы изделий.

Порошковые стали по механическим свойствам могут не уступать литым и кованным сталям соответствующего состава. Так мартенситно-стареющие стали, благодаря возможности повышения содержания титана до 2–3 % имеют σ_b до 2000 МПа при КСЧ от 30 до 40 Дж/см².

Основой для получения порошковых коррозионностойких материалов обычно служат порошки сталей и сплавов определенного состава.

Перспективно использование порошков титана и его сплавов для изготовления тяжелонагруженных деталей. Высокие механические свойства порошковых изделий на основе титана ($\sigma_b = 650$ –

900 МПа, $\delta = 8$ –16 %) позволили применить их для изготовления шатунов автомобильных двигателей.

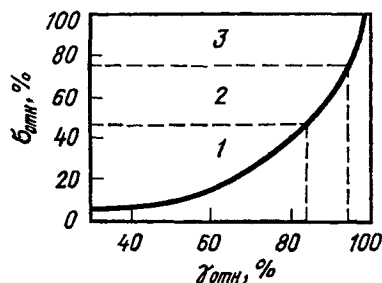


Рис. 20.1. Зависимость относительной прочности порошковых конструкционных материалов от их относительной плотности и технологии формообразования:

1 – статическое холодное прессование; 2 – высокоскоростное холодное прессование; 3 – горячая штамповка

Это дало возможность существенно уменьшить массу, снизить инерционные силы и повысить мощность двигателя. Из порошков титана организовано серийное производство таких деталей, как втулки, крышки, трубы для химического и пищевого машиностроения, приборостроения и др.

20.3. АНТИФРИКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ (ГОСТ 26802–86)

Для изготовления подшипников скольжения, уплотнений, подпятников наряду с литыми сплавами (бронзы, баббиты и чугуны) используют антифрикционные материалы, изготовленные методом порошковой металлургии. Они создаются на основе меди или железа и содержат вещества типа твердых смазок (графит, сульфиды и др.), что обеспечивает им заданные механические и эксплуатационные свойства.

Антифрикционные порошковые материалы характеризуются низким коэффициентом трения, хорошей износостойкостью, способностью легко прирабатываться к валу и выдерживать значительные нагрузки. Они обладают рядом преимуществ по сравнению с обычными антифрикционными материалами. Их износостойкость в несколько раз выше, чем у бронз и баббитов. Они работают при более высоких скоростях и давлениях. Наличие в структуре пористости, регулируемой в широких пределах (до 35 %), позволяет их предварительно пропитывать смазочными маслами. Во время работы по мере нагревания масло, удерживаемое в порах и мельчайших каналах материала капиллярными силами, постепенно вытесняется наружу и образует смазочную пленку на рабочей поверхности. При остановке и последующем охлаждении подшипника масло частично всасывается обратно в поры. Поэтому пористые подшипники могут работать длительное время без дополнительной смазки. Эффект самосмазываемости в пропитанных маслом пористых подшипниках без подвода смазки извне может сохраняться в течение 3000–5000 ч.

Композиционные антифрикционные порошковые материалы позволяют иметь равномерно распределенные включения из веществ, играющих роль твердой смазки. К таким веществам относятся графит, сульфиды, пластмассы и некоторые другие соединения. Такие материалы имеют сравнительно низкий коэффициент трения при работе без жидкой смазки (в режиме сухого трения). Сочетание повышенных антифрикционных свойств твердых смазок и пластмасс со свойствами металлов позволяет получать материалы, способные работать в воде, агрессивных жидкостях, бензине, различных газовых средах, в вакууме, а также в условиях высоких и низких температур.

Порошковые антифрикционные материалы могут представлять собой каркасные конструкции, в которых каркас выполнен

из прочного материала, а промежутки заполнены более мягким материалом. Можно, наоборот, иметь мягкую матрицу с равномерно распределенными твердыми включениями разной степени дисперсности, повышающими работоспособность подшипников. Эти особенности позволяют осуществлять направленное регулирование свойств порошковых антифрикционных материалов применительно к конкретным условиям эксплуатации.

Внедрение порошковых подшипников скольжения повышает надежность и долговечность работающего оборудования, снижает трудоемкость процесса их изготовления, позволяет уменьшить отходы металла в стружку, обеспечивает экономию дефицитных цветных металлов и сплавов.

20.4. ФРИКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Порошковые фрикционные материалы предназначены для работы в различных тормозных и передаточных узлах автомобилей, гусеничных машин, дорожных и строительных механизмов, самолетов, станков, прессов и т. п. Фрикционные элементы из порошковых материалов изготавливают в виде дисков, секторных накладок и колодок различной конфигурации. Применяют порошковые фрикционные материалы на основе меди и на основе железа.

Порошковые материалы на основе оловянистых и алюминиевых бронз, содержащие свинец, графит и железо, предназначены преимущественно для работы в условиях трения со среднеуглеродистыми сталями с твердостью HRC 40–45 при давлении до 35 МПа и скорости скольжения до 50 м/с. При меньших давлениях и скоростях до 5 м/с используют металлопластмассовые материалы.

Порошковые материалы на основе железа, содержащие добавки меди, графита, оксида кремния, асбеста, сульфата бария, предназначены для работы в условиях трения при давлениях до 300 МПа и скоростях до 60 м/с в паре с чугуном либо легированной сталью в тормозных устройствах различной конструкции – дисковых, колодочных, ленточных тормозах.

В сравнении с асбофрикционными материалами порошковые материалы обладают более высокими значениями термо- и износостойкости (в 2–4 раза), а в некоторых случаях, например при работе с легированным чугуном, и более высоким (на 15–25 %) коэффициентом трения.

20.5. ПОРИСТЫЕ ФИЛЬТРУЮЩИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Для изготовления фильтрующих элементов обычно применяют ткани, войлок, керамику, фарфор, а также сетчатые фильтры из различных материалов. Их недостатками являются низкая

коррозионная стойкость, недостаточная механическая прочность, низкая термостойкость и жаропрочность. В большинстве случаев они не допускают высоких перепадов давлений и с трудом поддаются регенерации.

Высокопористые порошковые металлические материалы благодаря жесткому пространственному каркасу имеют более высокую прочность. Они выдерживают резкие колебания температур, легко обрабатываются, свариваются и паяются, обеспечивают необходимую коррозионную стойкость, жаростойкость, теплопроводность. Вследствие высокой пористости они имеют хорошую проницаемость для жидкостей и газов при достаточно тонкой фильтрации (до 30 мкм). Эти материалы легко регенерируются и при этом почти полностью восстанавливают свои первоначальные свойства. Они не засоряют фильтрующиеся жидкости или газы материалами фильтра.

Технология изготовления металлических пористых элементов зависит от их формы и размеров. Фильтры небольших размеров изготавливают спеканием свободно засыпанного порошка. Для более крупных фильтров применяют холодное прессование и последующее спекание. Для получения тонких пористых лент применяют прокатку.

Для изготовления пористых проницаемых элементов применяют порошки различных металлов и сплавов: углеродистых и коррозионностойких сталей различных марок, сплавов никеля с хромом и молибденом, сплавов меди, титана, алюминия, вольфрама, молибдена и др. В технике наибольшее распространение получили фильтры из коррозионностойкой стали, бронзы, сплавов никеля и титана.

Применение порошковых материалов позволяет увеличить срок службы насосов, двигателей и других агрегатов, работающих на очищенных жидкостях. С их помощью повышается эффективность химических процессов и улучшается качество вакуумной продукции, создаются предпосылки для получения материалов с новыми свойствами.

20.6. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ ПОРОШКОВЫЕ СТАЛИ

Получение порошков быстрорежущих сталей осуществляется методами газового и водного распыления. Основные технологические операции получения порошковых заготовок инструмента методом газового распыления производятся в следующей последовательности (процесс ASEA-Stora): 1) распыление расплава азотом; 2) рассев фракций; 3) загрузка в контейнер; 4) вакуумирование, заполнение азотом и заварка контейнера; 5) холодное

гидростатическое прессование (ХИП) контейнера; 6) нагрев контейнера; 7) горячее изостатическое прессование (ГИП) контейнера; 8) пластическое деформирование заготовки; 9) изготовление окончательного сорта; 10) передача прутков на изготовление инструмента.

Схема процесса приведена на рис. 20.2.

Метод порошковой металлургии позволяет получать инструментальные стали с более высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

Недостаток быстрорежущих сталей обычного передела заключается в неравномерном распределении карбидов. В порошковых сталях карбидной ликвации нет. Порошковая металлургия обеспечивает снижение потерь материала, уменьшение энергозатрат, а также необходимое изменение химического состава. За счет измельчения структуры и более равномерного распределения карбидов износостойкость порошковой быстрорежущей стали выше, чем обычной, в 1,5–3 раза.

Технология ГИП используется во многих странах, однако необходимость применения сложной аппаратуры снижает ее экономичность. Более экономичной считается горячая экструзия,

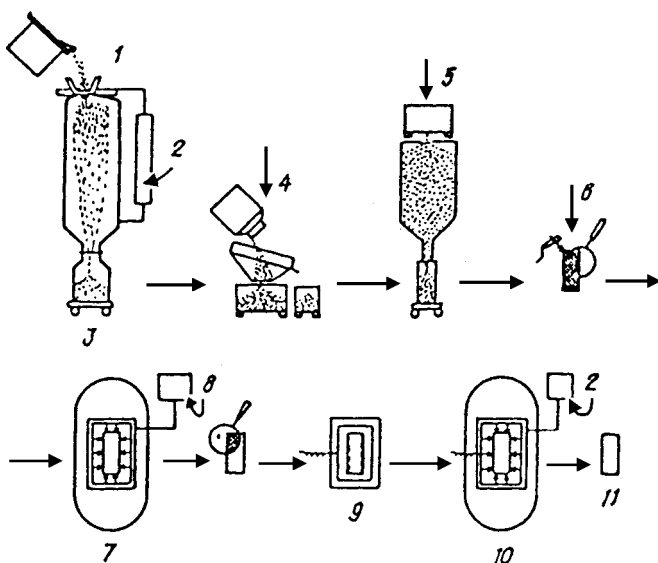


Рис. 20.2. Схема способа «ASEA-Stora»:

1 – заливка расплава; 2 – подача газа; 3 – распыление; 4 – рассев; 5 – заполнение контейнера порошком; 6 – заправка верхней крышки контейнера и контроль герметичности; 7 – ХИП; 8 – контроль герметичности; 9 – предварительный нагрев; 10 – ГИП; 11 – прессование заготовки

при которой порошковые заготовки после спекания пористостью менее 10 % подвергают обжатию высокой степени (свыше 90 %).

Как правило, при производстве порошковой быстрорежущей стали используются порошки с размером частиц менее 600 мкм.

Температура спекания зависит от содержания углерода. Для стали с $C = 1\%$ она составляет 1240°C , при увеличении содержания углерода до $C = 1,6\%$ – 1200°C .

Порошковую быстрорежущую сталь подвергают термической обработке. Режимы ее те же, что и обработка стали обычного передела: отжиг, закалка и трехкратный отпуск. Температура нагрева при закалке порошковых сталей несколько ниже.

Порошковая металлургия обеспечивает мелкозернистую структуру изделий, повышает их прочность и вязкость, а также износостойкость (табл. 20.1).

Т а б л и ц а 20.1

Свойства порошковой быстрорежущей стали 10P6M5K5

Способ изготовления	γ , г/см ³	Массовая доля С, %	Номер аустенитного зерна	Вторичная твердость HRC ₉	HRC ₉ после отпуска 4 ч при T, °C		$\sigma_{изг}$, МПа	КС, кДж/м ²
					620	630		
ГИП + ковка	8,175–8,180	1,0–1,1	12	67–68	59	58	3500–4000	250–300
			11	68–69	62	60	3000–3300	250–280
Горячая экструзия	8,170–8,180	1,03–1,10	11	67,5	59,5	58,5	3180–3510	170–190
			10	68,5	61	60	3150–3380	150–170
			11	68,5	63	61	2350–2650	110–150
Обычная технология	8,156–8,170	1,0–1,1	10	67–68	59	58	2500–3000	100–180
			9	68–69	62	60	2100–2500	50–120

Применяют также порошковые высоколегированные инструментальные стали для штампов. По данным О. В. Романа, хромо-молибденовая сталь типа X12M высокой плотности, нашедшая применение для изготовления инструмента для ударного выдавливания, имеет следующие физико-механические свойства:

γ , г/см ³	7,7–7,2	$\sigma_{сж}$, МПа	2080–2160
$\sigma_{в}$, МПа	1100–1260	K_{Ic} , МПа · м ^{1/2}	42–45
$\sigma_{изг}$, МПа	1350–1440		

20.7. КАРБИДОСТАЛИ

Карбидостали называют порошковые материалы, состоящие из легированной стальной матрицы и карбидов с массовой долей от 20 до 70 %. В качестве карбидной составляющей чаще

всего применяют карбид титана. Матрица из легированной стали выполняет роль связки с равномерно распределенными в ней карбидами.

Приготовление порошковой смеси состоит в смешивании порошка TiC с порошком стали-связки заданного состава либо со смесью порошка железа с порошками легирующих компонентов.

В качестве металла-связки обычно используются легированные инструментальные стали марок X12M, X4H2MB, X6B3M, 5X6BM2, P6M5K5. В табл. 20.2 представлены характеристики свойств спеченных карбидосталей после закалки и отпуска.

Т а б л и ц а 20.2

Свойства карбидосталей, спеченных в вакууме

Марка стали	Массовая доля TiC, %	HRC _с после				$\sigma_{изг}$	$\sigma_{сж}$
		спекания	отжига	закалки	отпуска		
X12M	50	62	47	70	70	1200	3100
	30	55	31	66	63	1500	2000
X4H2MB	50	63	54	72	71	1100	3600
	30	57	42	66	65	1400	2200
X6B3M	30	58	38	68	67	1230	3100
	10	47	15	57	56	1320	2500
5X6BM2	30	58	37	67	67	1250	2900
	10	48	18	56	55	1350	2300

Карбидостали после закалки и отпуска обладают высокой твердостью и износостойкостью. По комплексу свойств они занимают промежуточное положение между твердыми сплавами и быстрорежущими сталями.

Кроме инструментов разного назначения их можно использовать для изготовления деталей, подвергающихся интенсивному износу: втулок, валиков, подшипников, зубчатых колес, кулачков, а также деталей, работающих в условиях гидроабразивного износа, при повышенных температурах и в коррозионных средах. В качестве матрицы могут использоваться инструментальные, конструкционные, нержавеющие и другие стали, что определяется назначением карбидосталей.

Карбидостали обладают высокой твердостью при нагреве, сравнительно низким коэффициентом трения, устойчивостью против адгезии при обработке материалов, незначительным изменением размеров при термической обработке. Карбидостали легче инструментальных сталей на 12 %, твердых сплавов – на 50 %.

Раздел VI. ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

Г л а в а 21

МАГНИЙ И ЕГО СПЛАВЫ

21.1. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИЯ

Магний – металл светло-серого цвета, второй группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Среди промышленных металлов он обладает наименьшей плотностью ($1,74 \text{ г/см}^3$). Магний имеет невысокую температуру плавления: 651°C . Он кристаллизуется в гексагональной плотноупакованной решетке и не претерпевает полиморфных превращений. В литом состоянии магний имеет низкие значения прочности ($\sigma_b \approx 100 \text{ МПа}$) и пластичности ($\delta \approx 7 \%$), в деформированном и отожженном состоянии $\sigma_b \approx 180 \text{ МПа}$ и $\delta \approx 15 \%$.

Чистый магний характеризуется высокой химической активностью и легко окисляется. Оксидная пленка MgO имеет значительно большую плотность ($3,2 \text{ г/см}^3$), чем чистый магний, и склонна к растрескиванию. При нагреве оксидная пленка теряет свои защитные свойства, скорость окисления магния быстро возрастает, а при 623°C магний воспламеняется на воздухе.

Из-за низких механических свойств технический магний как конструкционный материал не применяется. Его используют в пиротехнике и химической промышленности для синтеза органических препаратов, а также в металлургии в качестве раскислителя, восстановителя и модификатора.

21.2. КЛАССИФИКАЦИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Свойства магния значительно улучшаются при легировании. Сплавы магния характеризуются низкой плотностью, высокой удельной прочностью, способностью хорошо поглощать вибрации. Прочность сплавов σ_b при соответствующем легировании и термической обработке может достигать $350\text{--}400 \text{ МПа}$. Достоинством магниевых сплавов является их хорошая обрабатываемость резанием и свариваемость. К недостаткам относятся меньшая коррозионная стойкость, чем у алюминиевых сплавов, трудности при выплавке и литье и необходимость нагрева при обработке давлением.

Основными упрочняющими легирующими элементами в магниевых сплавах являются алюминий и цинк. Марганец слабо влияет на прочностные свойства. Его вводят главным образом для повышения коррозионной стойкости и измельчения зерна (рис. 21.1).

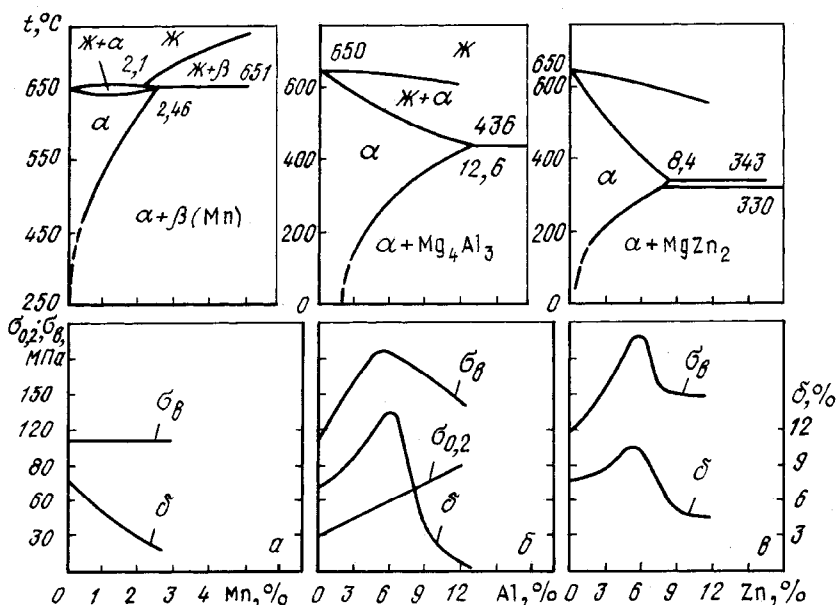


Рис. 21.1. Диаграммы состояния и механические свойства сплавов:

α – Mg – Mn; δ – Mg – Al; ϵ – Mg – Zn

Повышение коррозионной стойкости объясняется образованием защитной пленки гидратированного оксида MgO. Цирконий и церий уменьшают размер зерен, а также оказывают эффективное модифицирующее действие на их структуру. Влияние легирующих элементов на механические свойства прессованных прутков магния показано на рис. 21.2.

Наиболее вредными примесями, снижающими коррозионную стойкость магния, являются никель и железо и в меньшей степени – медь и кремний. Цирконий и марганец снижают отрицательное действие вредных примесей. Основными структурными составляющими сплавов систем Mg – Al – Zn – Mn являются первичные кристаллы α -твердого раствора алюминия и цинка в магнии, γ -фаза $Mg_{17}Al_{12}$ и η -фаза $MnAl$. Растворимость легирующих элементов, как и в случае алюминиевых сплавов, падает с уменьшением температуры, что позволяет применять к магниевым сплавам термическую обработку, состоящую из закалки с последующим старением.

Сплав ВМД-1, легированный торием, относится к числу жаропрочных сплавов. Он предназначен для длительной работы при температурах до 350 °C. Сплав хорошо обрабатывается давлением, сваривается и обладает коррозионной стойкостью под напряжением.

Рис. 21.2. Влияние легирующих элементов на механические свойства магния при 20 °С (прессованные прутки)

Термическая обработка магниевых и алюминиевых сплавов имеет много общего. Это объясняется близкими температурами плавления и отсутствием полиморфных превращений. Особенностью магниевых сплавов является пониженная скорость диффузии большинства компонентов в магниевом твердом растворе. Низкие скорости диффузионных процессов способствуют развитию дендритной ликвации, требуют больших выдержек при нагреве, облегчают фиксацию твердых растворов при закалке и затрудняют распад пересыщенных растворов при старении.

Для снижения уровня ликвации и повышения технологической пластичности перед деформацией слитки подвергают гомогенизирующему отжигу. Деформированные полуфабрикаты из магниевых сплавов отжигают для снятия остаточных напряжений.

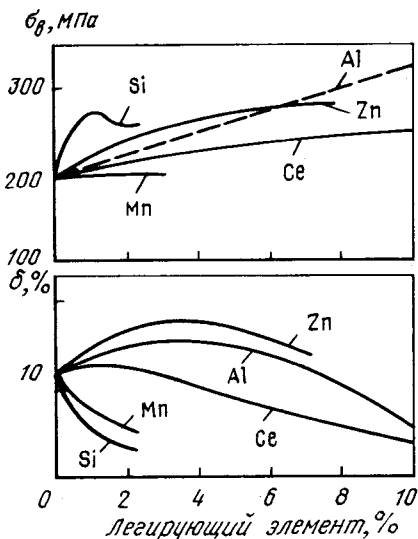
Для повышения прочностных свойств магниевые сплавы подвергают закалке и старению. Из-за низкой скорости диффузии закалку обычно проводят на воздухе, применяют искусственное старение при сравнительно высоких температурах (до 200–250 °С) и более длительных выдержках (16–24 ч).

При использовании магниевых сплавов в качестве жаропрочных температура старения во избежание коагуляции упрочняющих фаз должна быть выше рабочей температуры.

Прочностные характеристики магниевых сплавов существенно повышаются при термомеханической обработке, состоящей в пластической деформации закаленного сплава перед его старением.

Магниевые сплавы обладают высокой пластичностью в горячем состоянии и хорошо деформируются при нагреве. Для деформированных сплавов диффузионный отжиг обычно совмещают с нагревом для обработки давлением. Магниевые сплавы хорошо обрабатываются резанием, легко шлифуются и полируются. Они удовлетворительно свариваются контактной роликовой и дуговой сваркой, которую рекомендуется проводить в защитной атмосфере.

Недостатками магниевых сплавов являются плохие литейные свойства и склонность к газонасыщению, окислению и воспламе-



нению при литье. Для предотвращения дефектов при выплавке используют специальные флюсы, для уменьшения пористости применяют небольшие добавки кальция (0,2 %), а для снижения окисляемости – добавки бериллия (0,02–0,05 %).

Различают деформируемые и литейные магниевые сплавы. Деформируемые сплавы маркируются буквами МА, литейные – буквами МЛ, далее следует номер сплава. Состав и свойства некоторых российских магниевых сплавов приведены в табл. 21.1.

Т а б л и ц а 21.1

**Химический состав и механические свойства некоторых
отечественных магниевых сплавов**

Марка сплава	Содержание элемента, %				Режим термообработки	$\sigma_{в}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
	Al	Mn	Zn	Другие элементы				
Деформируемые сплавы (ГОСТ 14957–76)								
МА1	–	1,3–2,5	–		Отжиг	200	130	8
МА2	3,0–4,0	0,15–0,5	0,2–0,8		То же	270	170	10
МА5	7,8–9,2	0,15–0,5	0,2–0,8		Закалка – старение	320	220	14
МА14	–	–	5–6	0,3–0,9 Zr	То же	350	300	9
МА18	0,5–1,0	0,1–0,4	2,0–2,5	10–11,5 Li; 0,15–0,35 Ce	Отжиг	170	130	30
МА19	–	–	5,5–7,0	0,5–1,0 Zr; 0,2–1,0 Cd; 1,4–2,0 Nd	Закалка – старение	380	330	5
МА20	–	–	1,0–1,5	0,05–0,12 Zr; 0,12–0,25 Ce	Отжиг	250	160	20
ВДМ-1	–	–	1,2–2,0	2,5–3,5 Th	То же	300	250	5
Литейные сплавы (ГОСТ 2856–79)								
МЛ5	7,5–9,0	0,15–0,5	0,2–0,8		Отжиг	160	85	3
					Закалка – старение	255	120	6
МЛ8	–	–	5,5–6,6	0,7–1,1 Zr; 0,1–0,8 Cd	Закалка – старение	255	155	5
МЛ10	–	–	0,1–0,7	0,4–1,0 Zr; 2,2–2,8 Nd	То же	230	140	3
МЛ19	–	–	0,1–0,6	0,4–1,0 Zr; 1,6–2,3 Nd; 1,4–2,2 Y	"	220	120	3

21.3. ДЕФОРМИРУЕМЫЕ МАГНИЕВЫЕ СПЛАВЫ

В основном деформируемые магниевые сплавы применяют в виде прутков и фасонных профилей для изготовления деталей горячей штамповкой. Для улучшения их пластичности обработку давлением проводят при температурах 350–450 °С, так как гекса-

гональная решетка магния затрудняет их деформацию при комнатной температуре.

Из магниевых сплавов изготавливают кованные и штампованные детали сложной формы, такие как крыльчатки и жалюзи капота самолета, автомобильные диски.

Наиболее прочными деформируемыми сплавами являются сплавы магния с алюминием (МА5) и магния с цинком, дополнительно легированные цирконием (МА14, аналог американского сплава ZK60A), кадмием, РЗМ и другими элементами (МА15, МА19 и др.).

Алюминий и цинк являются эффективными упрочнителями твердого раствора. Однако их концентрация не должна превышать 10 и 6 % соответственно. При большем содержании этих элементов пластичность резко снижается. Появление при старении в структуре упрочняющих фаз Mg_4Al_3 и $MgZn_2$ осуществляет дополнительное упрочнение. Цирконий измельчает зерно, а кадмий и редкоземельные элементы одновременно повышают и прочность, и пластичность.

Временное сопротивление высокопрочных магниевых сплавов после термической обработки составляет около 350 МПа. Сравнительно небольшой эффект упрочнения объясняется склонностью упрочняющих интерметаллидных фаз к коагуляции в процессе распада твердого раствора.

Сплав МА1, содержащий около 2 % Mn без других компонентов, характеризуется высокой пластичностью и применяется как литевой материал.

Самыми легкими конструкционными материалами являются сплавы магния с литием (МА18, МА21). Плотность сплава МА18 (аналог американского сплава LA91) составляет 1,3–1,65 г/см³. Магниеволитиевые сплавы обладают повышенной пластичностью и ударной вязкостью и могут обрабатываться давлением в холодном состоянии. Эти сплавы хорошо свариваются и имеют удовлетворительную коррозионную стойкость.

21.4. ЛИТЕЙНЫЕ МАГНИЕВЫЕ СПЛАВЫ

Литейные магниевые сплавы по химическому и фазовому составу близки к деформируемым (табл. 21.1).

По сравнению с деформируемыми литые детали позволяют существенно экономить металл. Высокая точность размеров и хорошее качество поверхности позволяют практически исключить операции механической обработки. Недостатком литейных магниевых сплавов являются более низкие механические свойства из-за грубозернистой структуры и усадочной пористости, связанной со сравнительно широким интервалом кристаллизации.

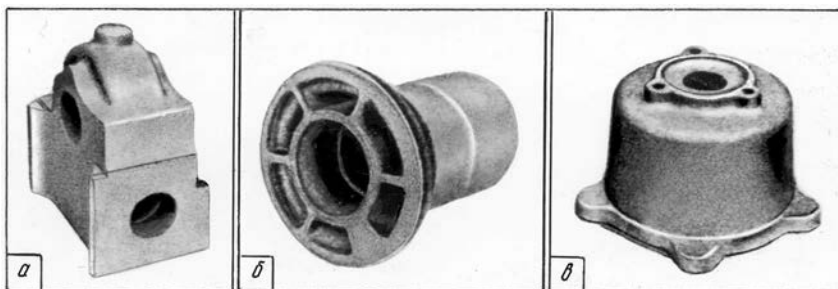


Рис. 21.3. Отливки из магниеволитиевого сплава при литье в разовые формы (а), кокиль (б), под давлением (в)

Для повышения прочности и модифицирования вводят кальций и цирконий. Дополнительное легирование кадмием повышает уровень механических и технологических свойств.

Наиболее распространенным магниевым литейным сплавом является МЛ5, характеризующийся хорошей жидкотекучестью, малой склонностью к пористости и хорошей обрабатываемостью резанием. Отливки из этого сплава получают литьем в землю, в металлические формы и под давлением. Он идет на изготовление крупногабаритных отливок картеров двигателей, корпусов приборов, насосов, коробок передач для автомобилей и самолетов.

Для снижения массы деталей используют магниевые сплавы, легированные 12–13 % лития. Их жидкотекучесть находится на уровне сплава МЛ5. Сплавы $Mg - Li$ не имеют склонности к образованию горячих трещин. Плотность сплава $\gamma = 1,42 \text{ г/см}^3$, механические свойства в литом состоянии при комнатной температуре $\sigma_b = 160 \text{ МПа}$, $\delta = 8 \%$. При плавке и рафинировании металл защищается от атмосферы специальным флюсом, состоящим из $LiCl$ и LiF .

На рис. 21.3 показаны отливки из магниеволитиевого сплава, полученные разными способами литья.

21.5. ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Благодаря малой плотности и высокой удельной прочности магниевые сплавы широко применяются в авиастроении. Из них изготавливают корпуса приборов, насосов, фонари и двери кабин. Фюзеляжи вертолетов фирмы Сикорского (США) почти полностью изготовлены из магниевых сплавов. В ракетной технике магниевые сплавы идут на изготовление корпусов ракет, обтекателей, стабилизаторов, топливных баков. Теплоемкость магния примерно в 2,5 раза больше, чем у стали. Поглотив одинаковое количество тепла, он нагреется в 2,5 раза меньше. В кратковременном полете магниевые сплавы не успевают перегреться, несмотря на низкую темпера-

туру плавания. В кратковременно работающих ракетах типа "воздух – воздух" и управляемых снарядах магниевые сплавы составляют основную массу конструкции. Применение магниевых сплавов позволило снизить массу ракет на 20–30 %.

Из литейных сплавов изготавливают кронштейны, элементы крепления, элероны, детали хвостового оперения, из деформируемых – обшивки корпусов, стрингеры, лонжероны, опорные конструкции тормозов, волноводов и другие детали.

Магниевые сплавы находят применение в транспортном машиностроении для изготовления картеров двигателей и коробок передач автомобилей.

С 1967 г. фирма "Фиат" применяет для своих автомобилей диски колес из магниевых сплавов, отливаемых под давлением. Такие колеса в последнее время применяются многими автомобилестроительными фирмами разных стран.

Магниевые сплавы применяют в конструкциях переносных ручных и механизированных инструментов и машин (сверлильные и шлифовальные машины, пилы для лесной промышленности, газонные косилки, пневматические инструменты и др.).

Их используют в электротехнике и радиотехнике (корпуса приборов, электродвигателей), в текстильной промышленности (бобины, шпульки, катушки и др.) и других отраслях.

В связи с малой устойчивостью против коррозии изделия из магниевых сплавов подвергают оксидированию. На оксидированную поверхность дополнительно наносят лакокрасочные покрытия.

Важной областью применения магния является ядерная энергетика. Благодаря способности поглощать тепловые нейтроны, отсутствию взаимодействия с ураном и хорошей теплопроводности магниевые сплавы используют для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов в атомных реакторах.

Высокий электроотрицательный потенциал магниевых сплавов позволяет применять их для протекторной защиты от морской коррозии судов и сооружений, эксплуатирующихся в морской воде, и для защиты от подземной коррозии находящихся в грунте газопроводов, нефтепроводов и т. п.

Глава 22

БЕРИЛЛИЙ И ЕГО СПЛАВЫ

22.1. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

Бериллий – светло-серый металл второй группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Порядковый номер бериллия 4, атомная масса 9,01, температура плавления 1284 °С. Бе-

риллий может существовать в двух полиморфных модификациях. Низкотемпературная модификация, существующая до 1250 °С, имеет гексагональную плотноупакованную решетку, высокотемпературная – решетку объемно-центрированного куба. Плотность бериллия 1,845 г/см³.

Бериллий – редкий металл. Его содержание в земной коре составляет $5 \cdot 10^{-4}$ %. Известно около 40 минералов бериллия, из которых наибольшее практическое значение имеет берилл, который после обработки переводят в форму хлорида или фторида. Металлический бериллий получают восстановлением фторида магния при высокой температуре (900–1300 °С) или электролизом его хлорида в смеси с хлоридом натрия. Дальнейшей вакуумной дистилляцией бериллий очищают до 99,98 %.

Размеры атома бериллия малы (атомный диаметр 0,226 нм). Даже небольшие количества примесей сильно охрупчивают бериллий. Пластичный бериллий, содержащий не более 10^{-4} % примесей, получают электролизом хлоридных расплавов с последующей зонной плавкой. Многократное повторение зонной плавки (до 8 проходов) позволяет получать особо чистый бериллий с чрезвычайно высокой пластичностью ($\delta = 140$ %). Введение в очищенный бериллий всего 0,001 % Si приводит к охрупчиванию металла.

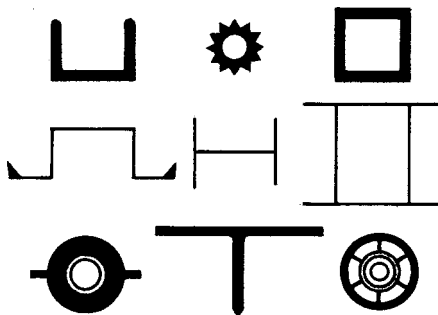
Для производства компактного бериллия в виде заготовок применяют методы порошковой металлургии. В безокислительной среде бериллий измельчают в порошок и подвергают горячему прессованию в вакууме. Чем мельче зерна порошка, тем выше прочностные и пластические свойства металла. Бериллий и его соединения в виде порошков, пыли и паров остро токсичны, они вызывают расстройство дыхания и дерматиты, поэтому при работе с ними прибегают к специальным методам защиты. Вместе с тем обработанные детали из бериллия вполне безопасны.

Для предотвращения взаимодействия с воздухом горячепрессованные заготовки бериллия помещают в стальные оболочки, нагревают до температуры 800–1100 °С и в таком виде проводят обработку давлением. Прокаткой производят листовой бериллий – основной вид продукции, используемый в ракетной технике. Трубы и прутки получают теплым (400–500 °С) или горячим (900–1100 °С) выдавливанием. Степень обжатия при выдавливании 5 : 1 и более. Выдавливанием получают заготовки не только круглого или квадратного сечения, но и более сложного профиля (рис. 22.1).

Бериллий плохо обрабатывается резанием и требует применения твердосплавного инструмента. Соединения бериллия получают пайкой и дуговой сваркой в аргоне или вакууме.

Механические свойства бериллия зависят от чистоты металла, технологии производства, размера зерна. После горячего

Рис. 22.1. Профили заготовок, выдавливаемых из бериллия



прессования при исходной крупности порошка менее 70 мкм $\sigma_b = 240\text{--}300$ МПа, $\delta = 1\text{--}2\%$. Свойства горяче-выдавленного бериллия значительно выше: $\sigma_b = 500\text{--}700$ МПа и $\delta = 7\text{--}10\%$. Деформированные полуфабрикаты имеют развитую текстуру деформации, вызывающую сильную анизотропию свойств.

По сравнению с другими легкими материалами бериллий обладает уникальным сочетанием физических и механических свойств. По удельной прочности и жесткости он превосходит все другие металлы (табл. 22.1).

Благодаря высокому значению модуля упругости ($E = 300$ ГПа) и низкой плотности, бериллий по удельной жесткости превосходит все известные материалы, сохраняя это преимущество до 500–600 °С (рис. 22.2).

Бериллий отличается высокой электро- и теплопроводностью, приближающейся к теплопроводности алюминия, а по удельной теплоемкости [≈ 2500 Дж/(кг · К)] превосходит все остальные металлы. Бериллий стоек к коррозии. Подобно алюминию при взаимодействии с воздухом на поверхности бериллия образуется тонкая оксидная пленка, защищающая металл от действия кислорода даже при высокой температуре. Лишь при температуре выше 700 °С обнаруживаются заметные признаки коррозии, а при 1200 °С

Т а б л и ц а 22.1

Удельная прочность и жесткость бериллия по сравнению с другими материалами

Материал	σ_b , МПа	γ , г/см ³	$\sigma_b/(\gamma g)^*$, км	$E/(\gamma g) \cdot 10^{-3}$, км
Магнийевый сплав МА10	430	1,8	24	2,3
Алюминиевый сплав В95	700	2,9	21	2,4
Титановый сплав ВТ6	1500	4,5	22	2,6
Сталь 03Н18К9М5Т	1750	7,8	23	2,6
Бериллий	680	1,8	38	16,1

* Удельная прочность, полученная делением прочности σ_b на произведение плотности γ и ускорения свободного падения g , одновременно представляет собой разрушающую длину в километрах. Проволока длиной 23 км из стали 03Н18К9М5Т разрушится под действием собственного веса.

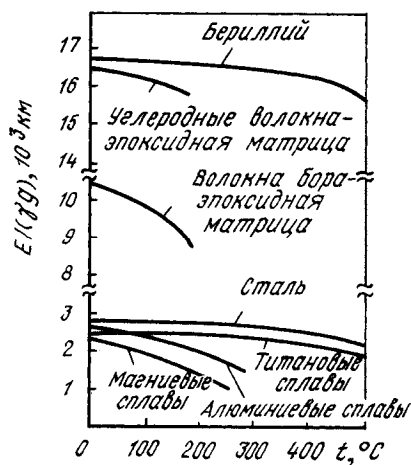


Рис. 22.2. Влияние температуры на удельный модуль упругости различных материалов

металлический бериллий сгорает, превращаясь в белый порошок оксида бериллия.

Бериллий имеет высокие ядерные характеристики – самое низкое среди металлов эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов и самое высокое поперечное сечение их рассеяния.

Недостатками бериллия являются высокая стоимость, обусловленная дефицитностью исходного

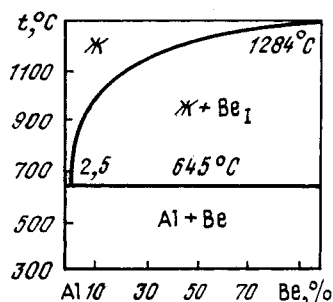
сырья и сложностью его переработки, а также низкая хладостойкость. Ударная вязкость технического бериллия ниже 5 Дж/см².

Несмотря на эти недостатки, уникальная совокупность технических преимуществ позволяет относить бериллий к числу выдающихся аэрокосмических материалов.

22.2. СПЛАВЫ БЕРИЛЛИЯ

Главная сложность при легировании бериллия состоит в малых размерах его атомов, в результате чего большинство элементов при растворении сильно искажают кристаллическую решетку, сообщая сплаву повышенную хрупкость. Легирование возможно лишь теми элементами, которые образуют с бериллием механические смеси с минимальной взаимной растворимостью.

Серьезный недостаток бериллия, заключающийся в низкой ударной вязкости и хладноломкости, может быть преодолен использованием сплавов с алюминием. Из диаграммы состояния Al – Be видно, что эти элементы практически взаимно нерастворимы (рис. 22.3).



В таких сплавах эвтектического типа твердые частицы бериллия равномерно распределены в пластичной алюминиевой матрице. Сплавы содержат 24–43 % алюминия, остальное – бериллий. Фирмой "Локхид" (США) разработан сплав, содержащий 62 % Be, названный локеллоем. Сплавы Be – Al имеют структуру,

Рис. 22.3. Диаграмма состояния системы Al – Be

Рис. 22.4. Зависимость механических свойств сплавов Al – Be от содержания бериллия

состоящую из мягкой пластичной эвтектики и твердых хрупких включений первичного бериллия. Эти сплавы сочетают высокую жесткость, прочность и малую плотность, характерные для бериллия, с пластичностью алюминия (рис. 22.4). Благодаря пластичности матрицы снижается концентрация напряжений у частиц бериллиевой фазы и уменьшается опасность образования трещин, что позволяет использовать сплавы в условиях более сложного напряженного состояния.

Для получения бериллиево-алюминиевых сплавов также используют методы порошковой металлургии. Деформацию осуществляют выдавливанием с последующей ковкой и штамповкой в оболочках. Механические свойства труб из локеллоя (Be + 38 % Al) при комнатной температуре: $\sigma_b = 600$ МПа, $\sigma_{0,2} = 570$ МПа, $\delta = 1$ %.

Для увеличения прочности сплавы Be – Al дополнительно легируют магнием и серебром – элементами, растворимыми в алюминиевой фазе. В этом случае матрица представляет собой более прочный и вязкий сплав Al – Mg или Al – Ag.

Пластичную матрицу можно получить, используя композицию Be – Ag, содержащую до 60 % серебра. Сплавы с серебром дополнительно легируют литием и лантаном.

За исключением сплавов с пластичной матрицей, легирование другими элементами не устраняет хладноломкость бериллия. Максимальную пластичность имеет бериллий высокой чистоты.

Широкое распространение получили сплавы меди с 2–5 % Be, так называемые бериллиевые бронзы. В России широко применяется бериллиевая бронза БрБ2 с 2 % Be. Из диаграммы

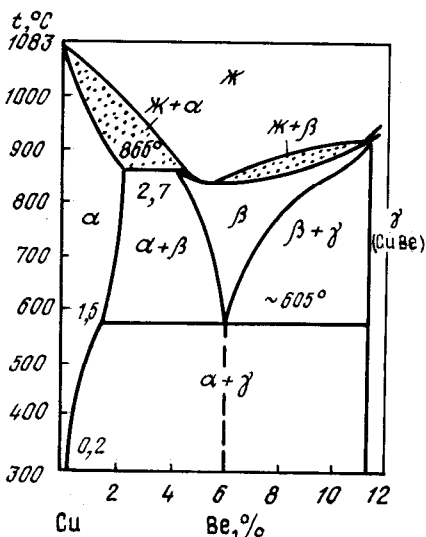
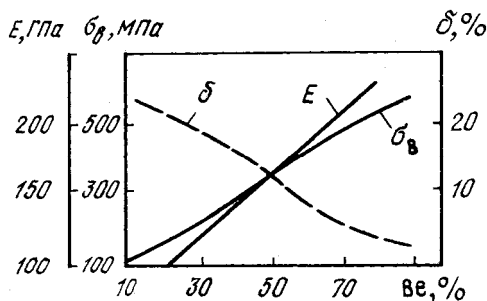


Рис. 22.5. Диаграмма состояния системы Cu – Be

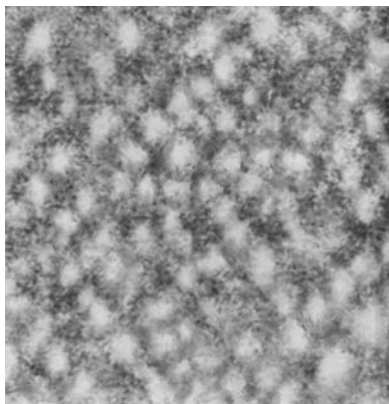


Рис. 22.6. Электронно-микроскопическое изображение бериллиевой бронзы после старения (регулярное расположение выделений). $\times 50\,000$

Рис. 22.7. Неискрящие и немагнитные инструменты из медно-бериллиевого сплава

состояния (рис. 22.5) видно, что этот сплав дисперсионно-твердеющий и может упрочняться закалкой с последующим старением. Закалка с $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ фиксирует пересыщенный α -твердый раствор, из которого при старении ($300\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$) выделяются дисперсные частицы CuBe , образующие регулярную, так называемую квазипериодическую структуру (рис. 22.6). После закалки свойства бериллиевой бронзы БрБ2: $\sigma_{\text{в}} = 500\text{ МПа}$, $\delta = 30\%$, после старения $\sigma_{\text{в}} = 1200\text{ МПа}$, $\delta = 4\%$.

Бериллиевые бронзы обладают высокими упругими свойствами. Их используют для изготовления пружин, сохраняющих упругость в широком интервале температур, в том числе в криогенных условиях. Они хорошо сопротивляются усталости и коррозии.

Бериллиевые бронзы немагнитны и не искрят при ударе. Из них изготавливают инструменты для работы во взрывоопасных средах – в шахтах, на газовых заводах, где нельзя использовать обычные стали (рис. 22.7).

22.3. ПРИМЕНЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ

Сочетание таких технически важных свойств, как малая плотность, высокие удельная прочность и жесткость, сохраняющиеся до температур $500\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$, высокие теплоемкость и теплопроводность, обусловило преимущественное применение бериллия и его сплавов в авиационной и ракетно-космической технике.

При использовании бериллия в конструкциях необходимо учитывать его хрупкость и чувствительность к надрезу в условиях

растягивающих напряжений. Бериллий целесообразно применять в конструкциях, в основном работающих на сжатие, когда компоненты растягивающих усилий и моментов изгиба отсутствуют или малы по величине. Масса таких деталей в реальных конструкциях ракет и самолетов составляет от 30 до 80 %. У конструкций, работающих в условиях осевого сжатия, сопротивление потери устойчивости пропорционально корню квадратному из модуля упругости. В первом приближении выигрыш в массе Δm при замене используемого металла бериллием составляет:

$$\Delta m \approx \frac{\gamma_{\text{мет}}}{\gamma_{\text{Be}}} \sqrt{\frac{E_{\text{Be}}}{E_{\text{мет}}}},$$

где $\gamma_{\text{мет}}$, γ_{Be} – плотность заменяемого металла и бериллия, $E_{\text{мет}}$, E_{Be} – их модули упругости.

Оценка по этой формуле, сделанная И. И. Папиновым, показывает, что бериллий обеспечивает трехкратный выигрыш в массе по сравнению с алюминиевыми и магниевыми сплавами, четырехкратный – по сравнению с титаном и пятикратный – по сравнению со сталью. С увеличением температуры эффективность применения бериллия возрастает.

В настоящее время многие детали самолетов изготавливают из бериллия и его сплавов (рис. 22.8). Расчеты показали, что самолет, построенный на $\frac{4}{5}$ из бериллия и его сплавов, был бы наполовину легче самолета из алюминия. Это позволило бы увеличить грузоподъемность и дальность полета на 40 %. Сравнение затрат на материалы с достигаемым эффектом показало экономическое превосходство такого самолета с преимущественным использованием бериллия как конструкционного материала.

Теплоемкость бериллия в 2 раза выше, чем у алюминия, почти в 3 раза – чем у железа и в 3,5 раза – чем у титана. В то же время теплопроводность бериллия примерно такая же, как у алюминия.

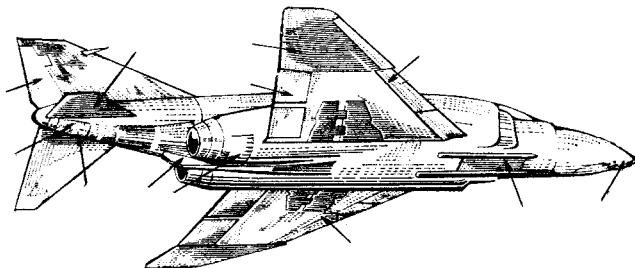


Рис. 22.8. Детали самолета, изготовленные из бериллия и его сплавов (указаны стрелками)

Благодаря этим свойствам, а также высокой жаропрочности его используют в теплозащитных конструкциях ракет и космических кораблей. Из сплава бериллия с алюминием была изготовлена обшивка управляемых снарядов.

Бериллий и материалы на его основе применяют при изготовлении ракетных двигателей, в том числе камер сгорания и сопел. Благодаря очень высокой теплоемкости и теплопроводности сопло выдерживает рабочие температуры до 3000°C . Масса двигателя снижается при двукратном увеличении тяги.

Из бериллия делают системы антенн космических кораблей и спутников, рули космических аппаратов, теплозащитную обшивку космических аппаратов, возвращаемых на Землю, особенно с экипажем на борту. Из бериллия делают зеркала оптических телескопов, устанавливаемых на космических кораблях. Масса бериллиевого зеркала в 5 раз меньше, чем у обычных зеркал, используемых в земных условиях. Из бериллия был изготовлен оптический телескоп американского космического корабля "Аполлон". Применение бериллия позволяет уменьшить массу искусственных спутников Земли на 35–40 %.

Тормозные диски самолетов, помимо прочности и износостойкости, должны обладать хорошими тепловыми характеристиками, так как при торможении возникает высокая температура. Благодаря высокой теплоемкости и теплопроводности бериллиевые тормоза нагреваются до 240°C , в то время как стальные – до 670°C . Поэтому на высоких скоростях бериллиевые тормоза имеют лучшие характеристики, чем стальные. Тормозная система из бериллия дала экономию в массе американского транспортного самолета С-5А на 725,7 кг. Бериллиевые тормоза широко используются ВВС США, их начинают применять и в гражданской авиации, и в автомобилестроении.

Потенциальной областью применения бериллия являются оболочки глубоководных торпед, сбрасываемых самолетами. Торпеды из бериллия могут достигать больших глубин при таком же внутреннем объеме, что и торпеды из других материалов.

Благодаря низкому поперечному сечению захвата нейтронов и высокому поперечному сечению их рассеяния, бериллий находит применение в атомной технике для изготовления отражателей, замедлителей и оболочек ТВЭЛов. Из имеющихся в природе элементов только четыре: водород (дейтерий), углерод, кислород и единственный из металлов – бериллий – обладают благоприятным сочетанием ядерных характеристик. Поэтому обычная и тяжелая вода, графит и бериллий используются в качестве замедлителей и отражателей.

Кроме специфических ядерных характеристик, материалы замедлителей, отражателей и оболочек ТВЭЛов должны обладать

высокой теплопроводностью, жаропрочностью, коррозионной стойкостью, сопротивлением ползучести. Бериллий лучше других материалов, в том числе графита, удовлетворяет этим требованиям.

Благодаря низкой поглощающей способности бериллий применяют для изготовления окон рентгеновских трубок.

Для ориентации и стабилизации ракет и космических кораблей используют гироскопы – приборы, помогающие кораблю двигаться в заданном направлении. В электростатических гироскопах из бериллия изготавливают наиболее ответственную деталь – так называемый инерциальный элемент. Он представляет собой сферу из бериллия, заключенную в оболочку из керамики, внутри которой создаются вакуум и электрическое поле. В этом поле подвешивается бериллиевая сфера-ротор. Зазор между вращающимся с высокой скоростью ротором и электродами составляет несколько сотых долей миллиметра. Ротор должен иметь идеально отполированную поверхность. Изготовленный из бериллия миниатюрный ротор сохраняет стабильность размеров в условиях высоких скоростей и перегрузок.

Использование бериллия в основных конструкциях гироскопов позволяет существенно уменьшить их массу и объем. Помимо ракетно-космических объектов, гироскопы с бериллием использовались в инерциальной навигационной системе подводных лодок, вооруженных ракетами "Поларис", а также военной авиации и самолетах-метеоразведчиках.

Высокая стоимость и токсичность бериллия пока еще сдерживает его широкое применение. Однако его уникальные свойства несомненно будут способствовать увеличению спроса на этот металл. Рост потребления приведет к технологическим усовершенствованиям, которые будут способствовать уменьшению издержек производства и снижению цены на бериллий. Бериллий является перспективным материалом ближайшего будущего.

Г л а в а 23

АЛЮМИНИЙ И ЕГО СПЛАВЫ

23.1. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ

Алюминий и алюминиевые сплавы – первые конструкционные металлы, которые были использованы в самолетостроении. Свое значение в самолетостроении алюминий сохранил и в наше время, занимая первое место среди металлов: до $\frac{3}{4}$ массы современных самолетов изготавливают из алюминия.

Практически нет ни одной отрасли машиностроения, в которой бы не использовали в той или иной мере алюминиевые сплавы. Их применяют в строительных конструкциях, судостроении, железнодорожном и автомобильном транспорте, летательных аппаратах, нефтяном и химическом машиностроении, электротехнике и т. д.

Из алюминиевых сплавов изготавливают самые разнообразные детали холодильной и криогенной техники. Их применяют для изготовления хранилищ и емкостей для транспортировки жидких газов: кислорода, азота, водорода и гелия, не говоря уже об установках сжижения и хранения природного газа. Алюминиевые сплавы используют в качестве материала для ректификационных колонн и трубных систем.

Алюминиевые сплавы находят широкое применение для криогенного оборудования, используемого в космосе. Из них изготавливают баки для жидкого кислорода и водорода диаметром 6,5 м и более, баллоны для сжатого гелия.

Из всех легких металлов алюминий характеризуется наибольшим объемом производства, занимающим в мировой промышленности второе место после производства стали.

До конца 80-х гг. XIX века алюминий почти не производился и был немногим дешевле золота. Сохранилось описание банкета, данного Наполеоном III, на котором только гости королевской крови были удостоены чести есть алюминиевыми ложками и вилками. Остальные пользовались обычными золотыми и серебряными приборами.

В 1886 г. американский студент Чарльз Холл и молодой французский инженер Поль Эру разработали современный способ производства алюминия электролизом криолитно-глиноземного расплава. После этого производство алюминия стало расти, а цена его начала резко падать.

Алюминий кристаллизуется в гранецентрированной решетке с периодом $a = 0,4041$ нм, не имеет полиморфных превращений, обладает малой плотностью ($2,7$ г/см³), низкой температурой плавления (660 °C), высокой электро- и теплопроводностью, низкой прочностью ($\sigma_b = 100$ МПа) и высокой пластичностью ($\delta = 35$ %), а также высокой коррозионной стойкостью. Хорошая коррозионная стойкость алюминия обусловлена образованием на его поверхности тонкой, но плотной пленки оксида Al_2O_3 , предохраняющей металл от дальнейшего окисления. Удельный объем оксида и металла близки между собой. Поэтому оксидная пленка обладает хорошим сцеплением с металлом и малопроницаема для всех газов. Благодаря защитному действию пленки алюминий имеет высокую коррозионную стойкость в атмосфере и в среде

многих органических кислот. В едких щелочах алюминий быстро растворяется. Чем меньше примесей содержит алюминий, тем выше его коррозионная стойкость.

Алюминий высокой чистоты, применяемый для лабораторных целей, одержит 99,99 % Al, для технических целей – 99,50 % Al. Алюминий хорошо деформируется и сваривается, но плохо обрабатывается резанием. Из него прокаткой можно получать тонкую фольгу, применяемую в качестве оберточного материала.

23.2. КЛАССИФИКАЦИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Из-за низкой прочности технический алюминий применяется для изготовления малонагруженных элементов конструкций. Широкое применение в качестве конструкционных материалов имеют сплавы на основе алюминия.

Все алюминиевые сплавы можно разделить на три группы:

1) деформируемые, предназначенные для получения поковок, штамповок, проката, труб;

2) литейные сплавы;

3) сплавы, получаемые методом порошковой металлургии (спеченные алюминиевые порошки (САП) и сплавы (САС)).

Основными легирующими элементами в деформируемых алюминиевых сплавах являются Cu, Zn, Mg, Mn. В условиях равновесия сплавы представляют собой равновесный твердый раствор с выделениями интерметаллидных фаз типа CuAl_2 (θ -фаза), Al_2CuMg (S-фаза), Al_6CuMg_4 (Т-фаза) и др.

Постоянными примесями в алюминии являются железо и кремний. Обе примеси практически нерастворимы в алюминии. При одновременном их присутствии появляется новая фаза тройного химического соединения $\text{Al} - \text{Fe} - \text{Si}$. Это соединение выделяется по границам зерен и снижает пластичность алюминия.

Предельное содержание примесей Fe и Si в деформируемых алюминиевых сплавах должно составлять не более 0,5 %. Дополнительное снижение содержания Fe и Si в алюминиевых сплавах от 0,5 до 0,15 и 0,1 % соответственно принято для полуфабрикатов из высокопрочных сплавов Д16 и В95 для современных пассажирских и транспортных самолетов. Сплавы повышенной чистоты имеют характеристики трещиностойкости на 30 % выше, чем обычные сплавы. Количество циклов до разрушения при малоциклового усталости возрастает от 100 до 140 килоциклов, а скорость роста усталостной трещины уменьшается с 7,0 до 2,7 мм/кцикл.

Алюминиевые сплавы маркируются буквами или условными номерами. Часто за условным номером дают обозначения, характеризующие состояние сплава: М – мягкий (отожженный); Т –

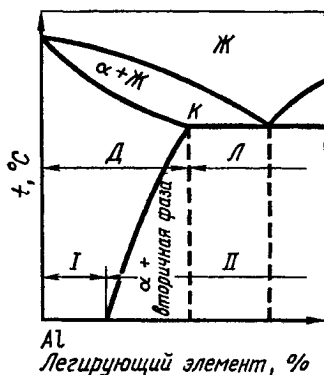


Рис. 23.1. Типовая диаграмма состояния сплавов алюминий – легирующий элемент (схема):

Д – деформируемые сплавы; Л – литейные сплавы; I – сплавы, не упрочняемые термической обработкой; II – сплавы, упрочняемые термической обработкой

термически обработанный (закалка и старение); Н – нагартованный и др.

Схема типовой диаграммы алюминий – легирующий элемент приведена на рис. 23.1. В соответствии с диаграммой состояния алюминиевые сплавы по технологическим свойствам подраз-

деляются на деформируемые и литейные сплавы. Точка K соответствует предельной растворимости легирующего элемента в алюминии при эвтектической температуре.

Сплавы левее точки K имеют при нагреве однофазную структуру α -твердого раствора, высокую пластичность и низкую прочность. Поэтому сплавы этого типа легко обрабатываются давлением и относятся к категории деформируемых сплавов. В свою очередь деформируемые сплавы бывают двух типов: I – не упрочняемые термической обработкой и II – упрочняемые термической обработкой.

В деформируемых алюминиевых сплавах, не упрочняемых термической обработкой, содержание легирующих элементов меньше предела насыщения твердого раствора при комнатной температуре. В термически упрочняемых алюминиевых сплавах содержание легирующих элементов превышает их равновесную концентрацию.

Сплавы, по содержанию легирующего элемента находящиеся правее точки K, имеют структуру, состоящую из α -твердого раствора и эвтектики. Они плохо деформируются, но благодаря наличию эвтектики обладают хорошими литейными свойствами: жидкотекучестью и высокой концентрацией литейной пористости. Наилучшая жидкотекучесть наблюдается у сплавов, кристаллизующихся при постоянной температуре (эвтектические сплавы).

Характер литейных пор зависит от ширины температурного интервала кристаллизации, хотя общий объем пор остается постоянным или плавно меняется. Чем меньше интервал кристаллизации, тем концентрированнее усадочная раковина, выводимая в прибыльную часть, и соответственно плотнее металл самой отливки. Однако при чрезмерно большом количестве эвтектической составляющей ухудшаются механические свойства сплава.

Состав и свойства некоторых российских алюминиевых сплавов приведены в табл. 23.1.

Т а б л и ц а 23.1

Химический состав (%) и свойства некоторых алюминиевых сплавов

Марка сплава	Содержание элементов, %				Режим термообработ- ки	Механические свойства		
	Cu	Mg	Mn	Прочие		σ _в , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ, %
Деформируемые сплавы, не упрочняемые термической обработкой (ГОСТ 4784–74)								
АМц	0,1	0,2	1,0–1,6		Отжиг	130	50	20
АМг2	0,1	1,8–2,6	0,2–0,6		То же	190	100	23
АМг5	0,1	5,8–6,8	0,5–0,8	0,02–0,1 Ti; 0,002–0,005 Be	"	340	170	20
Деформируемые сплавы, упрочняемые термической обработкой (ГОСТ 4784–74)								
Д1	3,8–4,8	0,4–0,8	0,4–0,8		Закалка + старение	400	240	20
Д16	3,8–4,9	1,2–1,8	0,3–0,9		"	440	330	18
В95	1,4–2,0	1,8–2,8	0,2–0,6	0,01–0,25 Cr 5,0–7,0 Zn	"	540	470	10
В96	2,0–2,6	2,3–3,0	0,3–0,8	8–9 Zn	"	750	720	7
АК6	1,8–2,6	0,4–0,8	0,4–0,8	0,7–1,2 Si	"	400	300	12
ВАД23	4,8–5,8	≤ 0,05	0,4–0,8	0,9–1,4 Li 0,1–0,25 Cd	"	450	280	20
О1420	–	5,0–6,0	–	1,9–2,3 Li 0,09–0,15 Zr	"	420	270	5
Литейные сплавы (ГОСТ 2685–75)								
АК12 (АЛ2)	–	–	–	10–13 Si	Литье в землю	180	80	6
АК9 (АЛ4)	–	0,17–0,30	0,2–0,5	8–10,5 Si	Литье в кокиль	220	90	5
					Литье в землю (закалка – старение)	260	200	4
АМ5 (АЛ19)	4,5–5,3	–	0,6–1,0	0,15–0,35 Ti	То же	360	250	3

23.3. ДЕФОРМИРУЕМЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ

Деформируемые сплавы, не упрочняемые термообработкой, имеют сравнительно низкую прочность, но более высокую пластичность и коррозионную стойкость. Их применяют в отожженном состоянии или упрочняют с помощью холодной пластической деформации. К таким сплавам относятся сплавы типа АМц (система Al – Mn) и типа АМг (система Al – Mg).

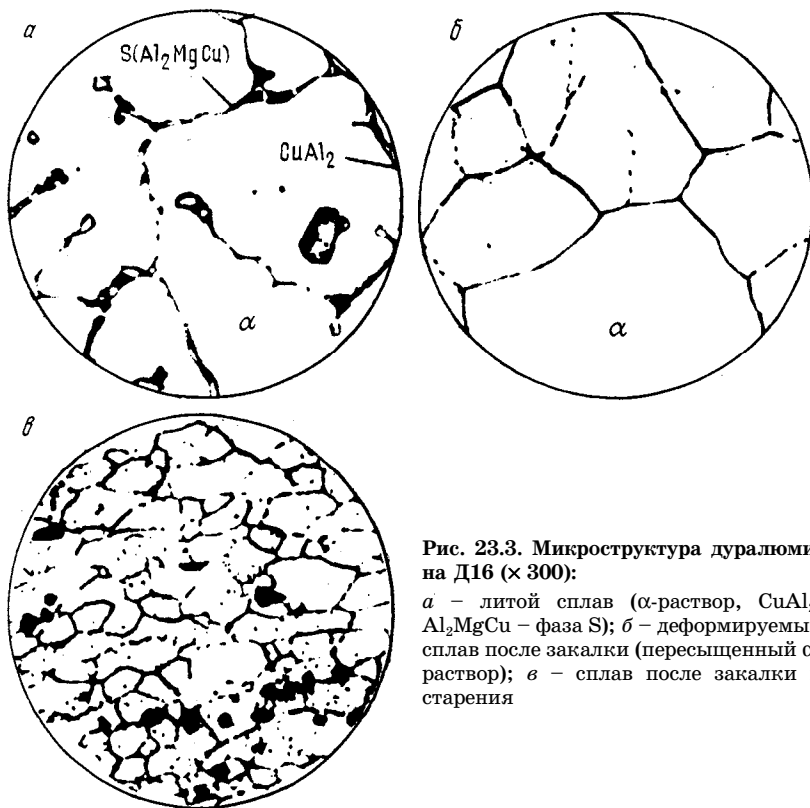


Рис. 23.3. Микроструктура дуралюмина Д16 ($\times 300$):

a – литой сплав (α -раствор, CuAl_2 , Al_2MgCu – фаза S); *б* – деформируемый сплав после закалки (пересыщенный α -раствор); *в* – сплав после закалки и старения

В начальный период старения образуются зоны повышенной концентрации меди, так называемые зоны Гинье – Престона (ГП). В этот период атомы меди еще не выделяются из раствора. В зонах повышенной концентрации меди кристаллическая решетка искажена, в кристалле возникают большие напряжения, что увеличивает твердость и прочность металла. При дальнейшем развитии старения зоны Гинье – Престона увеличиваются, а затем происходит выделение мельчайших частиц интерметаллидов, которые впоследствии коагулируют. Процесс образования зон Гинье – Престона и достижение стадии так называемого предвыделения приводит к максимальному упрочнению.

Наиболее распространенными деформируемыми алюминиевыми сплавами являются дуралюмины. Они содержат, %: 2,5–5 Cu, 0,4–1,8 Mg, 0,4–0,9 Mn. Медь и магний вводят в сплав для его упрочнения, марганец усиливает упрочняющий эффект и повышает

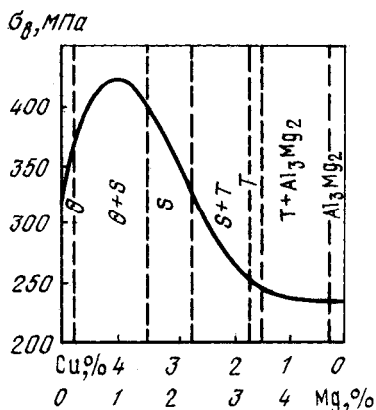


Рис. 23.4. Зависимость прочности дуралюминов от соотношения меди и магния при их постоянном суммарном содержании 5 %

его коррозионную стойкость. Наибольшее упрочнение достигается после старения.

Дуралюмин, по составу примерно соответствующий современному сплаву Д1, был изобретен немецким ученым А. Вильмом, первая работа которого опубликована в 1906 г. Явление естественного старения сплава было открыто Вильмом случайно и в начале не имело научного обоснования.

В дуралюминах системы Al – Cu – Mg могут образовываться или двойные соединения $CuAl_2$ и Al_3Mg_2 , или тройные Al_2MgCu (так называемая фаза S) и Al_6CuMg_6 (фаза T). На рис. 23.4 показано влияние соотношения разных фаз на прочность после закалки и старения. С увеличением содержания меди в сплавах возрастает количество θ -фазы, оказывающей основное упрочняющее действие (дуралюмин Д1). Увеличение содержания магния приводит к росту количества фазы S и дополнительному повышению прочности (дуралюмин Д16).

Достоинством дуралюминов является высокая удельная прочность, благодаря чему они относятся к числу широко применяемых материалов в самолетостроении, для изготовления лопастей воздушных винтов, шпангоутов, тяг управления и др. Дуралюмины используют во многих отраслях техники. Их также применяют для кузовов грузовых автомобилей, для строительных конструкций, в пищевой и холодильной промышленности для изготовления емкостей, тестомесильных аппаратов, сепараторов, поплавковых камер, арматуры, трубопроводов и т. д.

Дуралюмины имеют пониженную коррозионную стойкость. Для повышения коррозионной стойкости листы дуралюмина плакируют, т. е. покрывают слоем чистого алюминия и производят совместную прокатку листов. Алюминий, толщина слоя которого составляет 2–5 %, сваривается с основным металлом и защищает его от коррозии.

Для повышения коррозионной стойкости деталей из дуралюминов их также подвергают анодной поляризации в 10 %-м растворе серной кислоты. Выделяющийся кислород способствует образованию на поверхности дуралюминовой детали оксидной пленки, предохраняющей ее от окисления.

Деформируемые алюминиевые сплавы на Al – Zn – Mg – Cu основе (типа В95, В96) имеют наиболее высокую прочность среди всех алюминиевых сплавов $\sigma_b = 500\text{--}750$ МПа, но невысокую пластичность $\delta = 7\text{--}10\%$. Эффект старения в этих сплавах наиболее высок. Он достигается за счет выделения дисперсных фаз $M(\text{MgZn}_2)$ и $T(\text{AlZnMg})$. При высоком содержании цинка медь не участвует в старении, сохраняется в пересыщенном твердом растворе, повышая относительное удлинение и коррозионную стойкость. Сплавы этой системы легирования используются в самолетостроении для тяжело нагруженных деталей.

Снижение полетной массы машин является важнейшей задачей конструкторов, работающих в области самолето- и ракетостроения. Для легирования алюминия применен литий – самый легкий среди металлов (плотность $0,5\text{ г/см}^3$). В настоящее время разработаны сплавы системы Al – Cu – Li (ВАД23) и Al – Mg – Li (О1420), а также режимы их упрочнения при термической обработке. В сплавах этого типа при искусственном старении достигается большее упрочнение, чем при естественном старении. Сплавы имеют прочность, близкую к прочности дуралюминов ($\sigma_b \approx 400$ МПа), но значительно меньшую плотность.

Упрочнение Al – Cu – Li системы легирования (ВАД23) достигается еще за счет выделения при старении дисперсной фазы Al_2CuLi , по своей природе аналогичной фазе $S(\text{Al}_2\text{MgCu})$ в системе Al – Cu – Mg. Эффект упрочнения усиливается при введении небольшого количества кадмия ($0,1\text{--}0,25\%$).

Влияние лития на механические свойства сплавов Al – Cu – Mn – Cd при концентрации меди 2; 4 и 6 % показано на рис. 23.5.

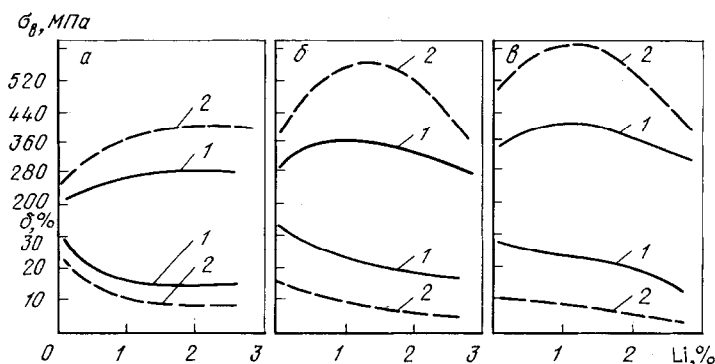


Рис. 23.5. Зависимость механических свойств сплавов системы Al – Cu – Mn – Cd от содержания лития:

а – 2 % Cu; б – 4 % Cu; в – 6 % Cu; 1 – естественно состаренное состояние; 2 – искусственно состаренное состояние

Максимальный эффект после термообработки получен на сплавах, содержащих 5–6 % Cu и 1,4 % Li, близких по составу сплаву ВАД23.

Сплав ВАД23 используется как конструкционный материал для изделий, в которых должны сочетаться низкая плотность с высокой прочностью, жесткостью и жаропрочностью. Он обладает высокой технологической пластичностью, особенно при горячей деформации. Из него могут быть получены все виды деформированных полуфабрикатов, включая фольгу.

Сплавы системы Al – Mg – Li являются самыми легкими из всех известных алюминиевых сплавов (на 12 % легче сплава Д16 и на 15 % – сплава В95). Такое существенное снижение массы объясняется тем, что оба легирующих элемента легче алюминия.

Выделением, влияющим на упрочнение Al – Mg – Li сплава О1420 при старении, является фаза δ (Al_3Li). Выделение фазы упрочнителя не приводит к обеднению матрицы магнием. Сплав О1420 и его сварные соединения обладают высокими коррозионными свойствами, близкими к свойствам сплава АМг6 системы Al – Mg.

Известно, что модуль упругости сплавов обычно изменяется приблизительно аддитивно в зависимости от модуля упругости компонентов и их содержания в сплаве.

Сплавы Al – Mg – Li имеют аномально высокий модуль упругости: на 4 % выше, чем у дуралюмина, хотя модуль упругости самого Li крайне низкий.

Благодаря сочетанию низкой плотности, высокого модуля упругости, коррозионной стойкости и хорошей свариваемости применение сплавов системы Al – Mg – Li в аэрокосмической технике непрерывно расширяется.

В России АНТК им. А. Н. Туполева совместно с фирмой "Даймлер Бенц Аэроспейс" разрабатывает проект экологичного самолета – криоплана, использующего в качестве топлива жидкий природный газ или жидкий водород. Использование криогенного топлива, обладающего несомненными преимуществами по сравнению с обычным керосином по энергоемкости и экологичности, осложнено тем, что водород в жидком состоянии имеет температуру –253 °С, а его объем в 4 раза больше керосинового эквивалента.

Одной из наиболее трудных проблем, связанных с созданием криоплана, является выбор материала для топливного бака. Большинство алюминиевых сплавов при этих температурах охрупчивается и повышает чувствительность к концентрации напряжений, делая их неспособными к работе в этих условиях.

Сплавы системы Al – Cu – Mn могут работать в этих условиях, что подтверждено опытом их эксплуатации в системах "Энергия –

Буран" (Россия) и "Шаттл" (США). Однако они имеют сравнительно невысокую прочность и низкие усталостные характеристики. Специально разработанный Al – Li сплав O1460 обладает более высокими характеристиками прочности, усталостной долговечности и запасом пластичности при низких температурах. Он хорошо сваривается и пригоден для изготовления криогенных баков.

Для повышения сопротивления разрушению при малоцикловых нагрузках, являющегося важнейшей характеристикой надежности авиационных материалов, необходимо повышение дисперсности вторичных частиц алюминидов, выделяющихся при старении.

Высокопрочные алюминиевые сплавы марок Д16 (Al – Cu – Mg) и В95 (Al – Zn – Mg – Cu) в течение многих десятилетий используются в авиастроении. Повышению их трещиностойкости способствовало снижение предельного содержания вредных примесей Fe и Si от 0,50 до 0,15 и 0,1 % соответственно. Долговечность (количество циклов до разрушения) возросла от 100 до 165 кциклов, а скорость роста трещины уменьшилась с 6,0 до 2,5 мм/кцикл. Однако дальнейшее повышение чистоты сплавов представляет сложности как по техническим, так и по экономическим соображениям.

Дальнейшее повышение ресурса высокопрочных алюминиевых сплавов может быть достигнуто совместным легированием малыми добавками скандия и циркония. Высокое сопротивление разрушению при испытании на малоцикловую усталость обусловлено образованием мелкодисперсных частиц $Al_3(Sc_{1-x}, Zr_x)$ сферической формы, полностью когерентных матрице, со средним размером $d = 15$ нм и средним межчастичным расстоянием $l = 300$ нм. Наличие таких частиц препятствует распространению усталостных трещин.

В России разработан сплав с добавками Sc и Zr, неупрочняемый термической обработкой. Сплав O1570 содержит 6 % Mg, но в отличие от сплава АМг дополнительно легирован 0,15–0,35 % Sc и 0,05–0,15 % Zr. Скандий проявляет себя как сильный модификатор, способствующий получению плотных слитков с недедритной структурой. При последующих нагревах твердый алюминиевый раствор распадается с образованием дисперсных частиц Al_3Sc и $Al_3(Sc_{1-x}, Zr_x)$, способствующих упрочнению и сопротивлению усталости. Если отожженные листы сплава АМг6 имеют $\sigma_b = 340$ МПа и $\sigma_{0,2} = 180$ МПа, то прочность сплава O1570 составляет $\sigma_b \geq 400$ МПа, $\sigma_{0,2} \geq 300$ МПа при высокой пластичности $\delta = 15\text{--}20$ %. Подобно всем неупрочняемым сплавам на основе Al – Mg сплав O1570 обладает хорошей свариваемостью, причем скандий оказывает на структуру шва модифицирующее действие.

Подобно сплаву АМг6 сплав О1570 может применяться как криогенный конструкционный материал для работы в среде жидкого кислорода и азота. При уменьшении содержания магния до 4–5 % сплав сохраняет высокую пластичность при температуре жидкого водорода (20 К).

Механические свойства термоупрочняемых алюминиевых Al – Zn – Mg – Cu сплавов одинакового состава при введении малых добавок скандия и циркония приведены в табл. 23.2.

Введение малых добавок скандия позволяет резко повысить сопротивление разрушению при циклических нагрузках. Это обусловлено образованием когерентных матрице дисперсных частиц $Al_3(Sc_{1-x}Zr)$ сферической формы, препятствующих зарождению и распространению усталостных трещин.

Разработан термоупрочняемый сплав О1970, содержащий 5,2 % Zn, 2,0 % Mg, 0,3 % Mn, дополнительно легированный 0,2 % Sc и 0,1 % Zr. Его свойства после старения: $\sigma_b = 480\text{--}520$ МПа, $\sigma_{0,2} = 420\text{--}490$ МПа, $\delta = 11\text{--}15$ % при увеличении сопротивления малоцикло-вой усталости в 2–2,5 раза по сравнению обычными высокопрочными сплавами. Сплав имеет высокую коррозионную стойкость. Сварные соединения сплавов, легированные скандием, характеризуются самой высокой прочностью из всех известных алюминиевых сплавов. Они могут быть рекомендованы для наиболее ответственных конструкций. Применение сплавов со скандием сдерживается их сравнительно высокой стоимостью. Однако необходимость снижения массы и металлоемкости конструкций позволяет прогнозировать их широкое применение в недалеком будущем.

Для снижения массы летательных аппаратов в ряде случаев применяют специально разработанные технологические методы. При изготовлении корпусных частей самолетов (фюзеляжа, крыльев) и управляемых ракет это может достигаться использованием сотовых конструкций. Наружные оболочки делают из высокопрочных материалов, а в качестве наполнителя применяют клеевые сотовые конструкции из обычных алюминиевых сплавов.

Т а б л и ц а 23.2

**Влияние скандия и циркония на механические свойства
Al – Zn – Mg – Cu сплавов**

Номер сплава	Содержание, %		σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	Малоцикловая усталость, цикл
	Sc	Zr				
1	0	0,07	480	455	10,5	75000
2	0,03	0,07	540	500	10,3	277000
3	0,12	0,07	540	500	10,5	277000

Разработан авиационный материал – пеноалюминий, получаемый в виде лент и листов толщиной до 100 мм. Его изготавливают присадкой в жидкий алюминий или его сплавы порошкообразных газообразующих веществ, например гидридов титана и циркония. Гидриды вводят под давлением, но, как только начинается выделение водорода и вспенивание, давление снимают. Во избежание спадания пены пеноалюминий охлаждают опрыскиванием водой. Плотность пеноалюминия 0,2–0,6 г/см³. Пеноалюминий можно обрабатывать резанием, клепать, прибивать гвоздями, паять.

Известен способ получения пористого алюминия заливкой сплава в емкость – форму, заполненную гранулами поваренной соли с последующим растворением соли в воде.

23.4. ЛИТЕЙНЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ

Литейные сплавы должны обладать высокой жидкотекучестью, малой склонностью к образованию горячих трещин и пористости. Для обеспечения высокого уровня литейных свойств необходим минимальный эффективный интервал кристаллизации. Наиболее высокие литейные свойства имеют сплавы с эвтектической структурой. Наиболее распространенными литейными сплавами являются сплавы алюминия с высоким содержанием кремния (более 5 %), называемые силуминами.

На рис. 23.6 приведена левая часть диаграммы состояния алюминий – кремний. Силумины имеют состав, близкий к эвтектическому, и поэтому обладают высокими литейными свойствами. Широкое распространение получил силумин марки АК12 (АЛ12), содержащий 10–13 % кремния, обладающий высокой коррозионной стойкостью. Его структура состоит из α -твердого раствора и эвтектики $\alpha + \text{Si}$ (рис. 23.7). Прочность силумина невелика: $\sigma_{\text{в}} = 180$ МПа, $\sigma_{0,2} = 80$ МПа, $\delta = 7$ %.

При более высоких требованиях к прочностным свойствам применяют доэвтектические силумины с 4–10 % Si и добавками небольших количеств Zn, Cu, Mg, Mn.

С целью получения беспористых высококачественных отливок на заводах авиационной металлургии используют разработанный академиком А. А. Бочваром метод кристаллизации под давлением.

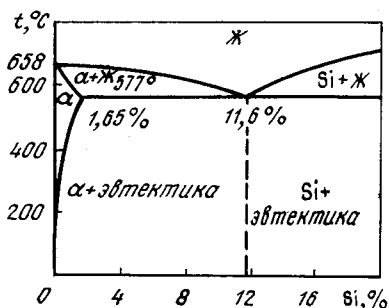


Рис. 23.6. Диаграмма состояния сплавов системы Al – Si



Рис. 23.7. Эвтектика в силумине

Кроме силуминов применяют литейные сплавы, легированные медью и магнием. Они имеют несколько худшие литейные свойства, но более высокие механические характеристики, в том числе при повышении температуры. Эти сплавы могут подвергаться термической обработке.

Для измельчения зерна и улучшения механических свойств литейные алюминиевые сплавы подвергают модифицированию. В качестве модификаторов применяют смеси солей NaF и NaCl в количестве 2–3 % от массы сплава. После модифицирования прочность силуминов увеличивается на 25 %, а относительное удлинение – в 2 раза.

23.5. МАРКИРОВКА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Для обозначения алюминиевых сплавов принята смешанная буквенная и буквенно-цифровая маркировка. В отличие от маркировки сталей и медных сплавов она несколько бессистемна. В сплавах АМц буквы Мц обозначают марганец, сплавы типа магналиев обозначают АМг ($\text{Al} - \text{Mg}$). Буква Д обозначает сплавы типа дуралюминий. Буквы АД в начале марки означают технический алюминий, буквы АК – алюминиевый кованый сплав. Буква В в начале марки означает высокопрочный алюминиевый сплав.

Состояние полуфабрикатов из деформируемых сплавов обозначается буквенно-цифровой маркировкой: М – мягкий, отожженный; Т – закаленный и естественно состаренный; Т1 – закаленный и искусственно состаренный; Н – нагартованный; П – полунанартованный; Н1 – усиленно нагартованный (нагартовка лис-

тов примерно на 20 %); ТН – закаленный, естественно состаренный, нагартованный; Т1Н – закаленный, нагартованный и искусственно состаренный; Т1Н1 – закаленный, нагартованный на 15–20 % и искусственно состаренный.

Условные обозначения видов термообработки литейных сплавов: Т1 – старение; Т2 – отжиг; Т3 – закалка; Т4 – закалка и естественное старение; Т5 – закалка и неполное искусственное старение; Т6 – закалка и полное искусственное старение до максимальной твердости; Т7 – закалка и стабилизирующий отпуск; Т8 – закалка и смягчающий отпуск. На способ литья указывают буквы: З – в землю; О – в оболочковые формы; В – по выплавляемым моделям; К – в кокиль; Д – под давлением. Буква М обозначает, что сплав при литье подвергается модифицированию.

Г л а в а 24

ТИТАН И ЕГО СПЛАВЫ

24.1. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ТИТАНА

Титан широко распространен в земной коре, где его содержится около 0,6 %, а по распространенности он занимает четвертое место после алюминия, железа и магния. Однако промышленный способ его извлечения был разработан лишь в 40-х годах XX века. Благодаря прогрессу в области самолето- и ракетостроения производство титана и его сплавов интенсивно развивалось. Если в 1947 г. в мире производили менее 3 т титана, то в конце века – около 100 тыс. т. Рост производства объясняется сочетанием таких ценных свойств титана, как малая плотность, высокая удельная прочность ($\sigma_v/\gamma g$), коррозионная стойкость, технологичность при обработке давлением и свариваемость, хладостойкость, высокая стойкость против солнечной радиации, немагнитность и ряд других ценных физико-механических характеристик.

Титан – металл серебристо-белого цвета, имеющий малую плотность (4,5 г/см³). Температура плавления титана (1668 ± 4) °С в зависимости от степени его чистоты.

Титан имеет две полиморфные модификации: α -титан с гексагональной плотноупакованной решеткой с периодами $a = 0,296$ нм, $c = 0,472$ нм и высокотемпературную модификацию β -титан с кубической объемно-центрированной решеткой с периодом $a = 0,332$ нм при 900 °С. Температура полиморфного $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращения составляет 882 °С.

Механические свойства титана существенно зависят от чистоты металла от примесей. Различают примеси внедрения – кисло-

род, азот, углерод, водород и примеси замещения, к которым относятся железо и кремний. Хотя примеси повышают прочность, но одновременно они резко снижают пластичность, причем наиболее сильное отрицательное действие оказывают примеси внедрения, особенно газы. При введении всего лишь 0,03 % Н, 0,2 % N или 0,7 % О титан полностью теряет способность к пластическому деформированию и хрупко разрушается.

Технически чистый титан марки ВТ1-1 содержит не более, % (мас.): 0,30 Fe, 0,12 Si, 0,08 С, 0,15 О, 0,05 N, 0,012 Н. По прочности и пластичности ВТ1-1 не уступает ряду углеродистых и Cr – Ni коррозионностойких сталей: $\sigma_b = 450\text{--}600$ МПа; $\sigma_{0,2} = 380\text{--}500$ МПа; $\delta \geq 25$ %; $\psi \geq 50$ %. При понижении температуры от комнатной до криогенных прочностные свойства растут при сохранении высокого уровня пластичности (табл. 24.1).

Чистый титан с малым содержанием водорода (менее 0,002 %) не обладает хладноломкостью при прочности $\sigma_b = 1300$ МПа и сохраняет высокую пластичность даже при температуре жидкого гелия ($\delta = 15\text{--}20$ %).

Т а б л и ц а 24.1

Механические свойства титана ВТ1-1 при криогенных температурах

Температура, К	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_5 , %	ψ , %
293	520	400	24	59
77	990	750	44	68
20	1280	900	29	64
4,2	1210	870	35	58

По удельной прочности в интервале температур 300–600 °С сплавы титана не имеют себе равных; при температуре ниже 300 °С они уступают алюминиевым сплавам, а выше 600 °С – сплавам на основе железа и никеля.

Титан имеет низкий модуль нормальной упругости ($E = 112$ ГПа), почти в 2 раза меньший, чем у железа и никеля, что затрудняет изготовление жестких конструкций. Для повышения жесткости приходится увеличивать толщину деталей и их массу.

Хотя титан относится к числу химически активных металлов, он обладает высокой коррозионной стойкостью, так как на его поверхности образуется стойкая пассивная пленка TiO_2 , прочно связанная с основным металлом и исключаящая его непосредственный контакт с электролитом. Оксидная пленка на титане возникает при окислении на воздухе, анодном окислении и самопассивации

Рис. 24.1. Окисление титана при различных температурах

его не только в сильно окислительных, но и в слабокислых и нейтральных растворах. Толщина оксидной пленки, образующейся на титане после длительного пребывания на воздухе, обычно достигает 5–6 нм.

Благодаря оксидной пленке титан и его сплавы не корродируют в атмосфере, пресной и морской воде, устойчивы против кавитационной коррозии и коррозии под напряжением, а также в кислотах органического происхождения.

Производство изделий из титана и его сплавов имеет ряд технологических особенностей. Из-за высокой химической активности расплавленного титана его выплавку, разливку и дуговую сварку производят в вакууме или в атмосфере инертных газов.

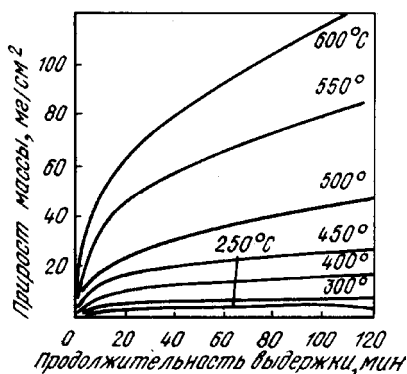
Сплавы титана имеют несколько меньшую жаропрочность, чем специальные стали. Рабочая температура их использования не более 500–550 °С. При превышении этой температуры титан и его сплавы легко окисляются и интенсивно поглощают газы (рис. 24.1).

При технологических и эксплуатационных нагревах необходимо принимать меры для защиты титана от газонасыщения. Кроме газов, вредной примесью для титана является углерод, образующий карбиды.

Высокая способность к газопоглощению обусловила применение титана в качестве геттерного материала для повышения вакуума в электронных лампах.

Титан пластичен и легко обрабатывается давлением при комнатной и повышенной температурах. Титан и его сплавы хорошо свариваются контактной и дуговой сваркой в защитной атмосфере, обеспечивая высокую прочность и пластичность сварного соединения. Недостатком титана является плохая обрабатываемость резанием.

Основной целью легирования титановых сплавов является повышение прочности, жаропрочности и коррозионной стойкости. Широкое применение нашли сплавы титана с алюминием, хромом, молибденом, ванадием, марганцем, оловом и некоторыми другими элементами. Как и в сплавах на основе железа, легирующие элементы оказывают большое влияние на полиморфные превращения титана.



24.2. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ

На рис. 24.2 представлены схемы диаграмм состояния титан – легирующий элемент. Такие элементы, как Al, N, O, повышают температуру полиморфного превращения $\alpha \leftrightarrow \beta$, расширяя область твердых растворов на основе α -титана и таким образом являются α -стабилизаторами (рис. 24.2, а). Учитывая охрупчивающее действие азота и кислорода, практическое значение для легирования титана имеет только алюминий. Алюминий является основным упрочняющим легирующим элементом, к тому же имеющим малую плотность. Поэтому он обычно присутствует в большинстве титановых сплавов.

Большинство легирующих элементов (Mo, V, Mn, Fe, Cr и др.), наоборот, понижают температуру полиморфного $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращения и расширяют область существования твердых растворов на основе β -Ti, являясь β -стабилизаторами (рис. 24.2, б).

Некоторые β -стабилизаторы (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu и др.) могут образовывать с титаном интерметаллические соединения типа TiX. В этом случае при охлаждении β -фаза претерпевает эвтектическое превращение $\beta \rightarrow \alpha + \text{TiX}$ (рис. 24.2, в). Такие β -стабилизаторы являются эвтектоидообразующими. Упрочняющая термическая обработка, состоящая из закалки и старения, применима только для сплавов с $(\alpha + \beta)$ -структурой (рис. 24.2, б, в). Сплавы с

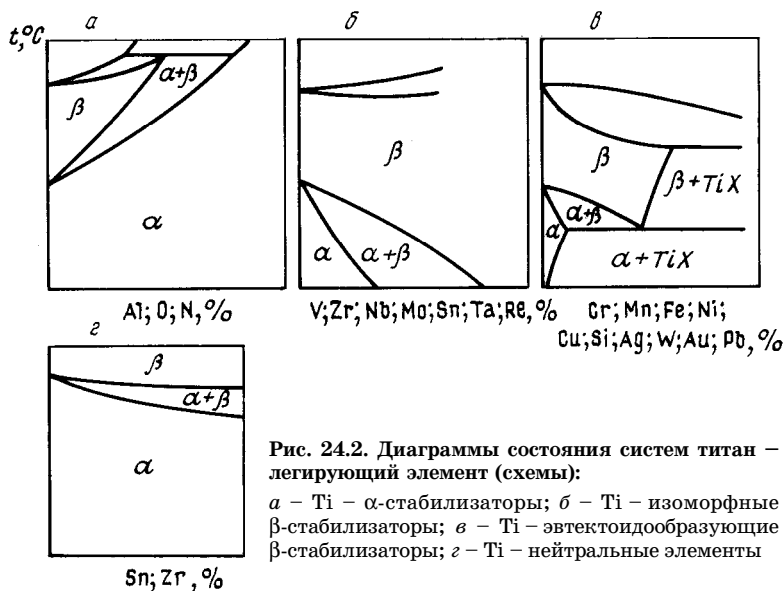


Рис. 24.2. Диаграммы состояния систем титан – легирующий элемент (схемы):

а – Ti – α -стабилизаторы; б – Ti – изоморфные β -стабилизаторы; в – Ti – эвтектоидообразующие β -стабилизаторы; г – Ti – нейтральные элементы

устойчивой α -структурой (рис. 24.2, а) нельзя упрочнить термической обработкой.

Нейтральные элементы Sn, Zr, Hf, Th не оказывают существенного влияния на температуру полиморфного превращения и не меняют фазового состава титановых сплавов (рис. 24.2, з).

Полиморфное $\beta \rightarrow \alpha$ превращение может происходить двумя путями. При медленном охлаждении и высокой подвижности атомов оно происходит по обычному диффузионному механизму, а при большом переохлаждении и быстром охлаждении – по бездиффузионному мартенситному механизму. При медленном охлаждении образуется полиэдрическая структура α -твердого раствора, а при быстром – игольчатая мартенситная структура, обозначаемая α' или при большей степени легированности – α'' . Кристаллическая структура α , α' и α'' практически одинакова (гексагональная плотноупакованная решетка), однако решетка пересыщенных твердых растворов α' и α'' более искажена при высокой скорости охлаждения. При старении из α' - и α'' -фаз выделяются β -фаза или интерметаллидная фаза (TiCr_2).

По мере увеличения концентрации β -стабилизаторов в титановых сплавах происходит снижение температуры начала мартенситного $\beta \rightarrow \alpha$ превращения (рис. 24.3).

Диаграмма фазового равновесия с наложенной на нее линией начала мартенситного превращения показывает, какие структуры образуются из β -фазы при медленном и быстром охлаждении (рис. 24.4).

Когда температура мартенситного превращения становится ниже комнатной, а содержание легирующего элемента превышает критическую, соответствующую концентрации в точке а (рис. 24.4), закалка фиксирует переохлажденную неустойчивую β -фазу, обычно обозначаемую β' .

Старение сплавов с β' -структурой, во избежание сильного охрупчивания, связанного с образованием метастабильной промежуточной ω -фазы (когерентной решетке β -твердого раствора), производится при более высокой температуре 500–550 °С. В результате высокотемпературного старения из β' -твердого раствора

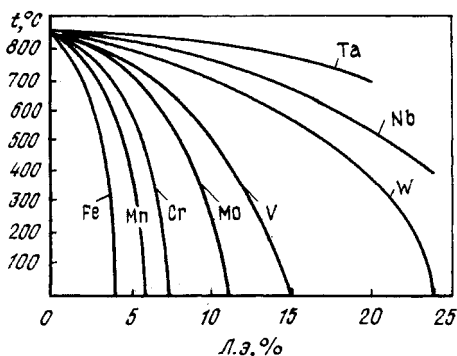


Рис. 24.3. Влияние легирующих элементов на температуру начала мартенситного превращения титана

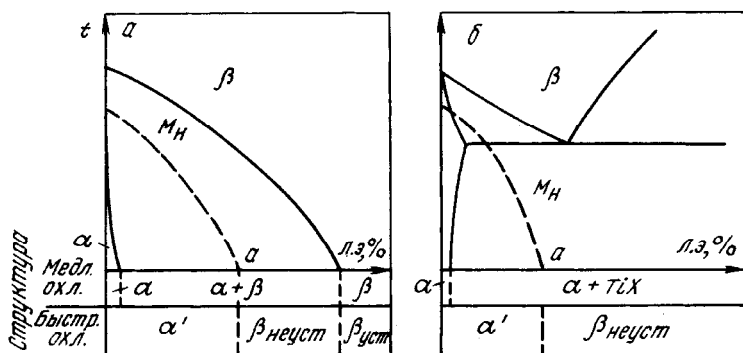


Рис. 24.4. Образование структур в титановых сплавах в зависимости от скорости охлаждения и содержания легирующего элемента (Л.э.)

выделяется дисперсная α -фаза, повышающая прочность при сохранении достаточной пластичности.

Титановые сплавы подвергают термической обработке – рекристаллизационному отжигу, закалке и старению, а также химико-термической обработке.

Отжиг титановых сплавов проводят после холодной деформации. Температура их рекристаллизации составляет в среднем 500°C , и отжиг при температуре $700\text{--}800^\circ\text{C}$ вполне достаточен для устранения наклепа.

Превращения при закалке и старении в титановых сплавах в принципе похожи на соответствующие превращения в сталях. Однако из-за того, что α' мартенсит в титановых сплавах мало отличается по прочности от равновесной α -фазы, столь существенного упрочнения, как в сталях, в титановых сплавах не происходит. В результате фазовой перекристаллизации происходит измельчение зерна, что положительно сказывается на их пластических свойствах.

Титановые сплавы обладают низкими антифрикционными свойствами. Для повышения износостойкости их подвергают азотированию. Азотирование проводят в среде газообразного азота при температуре около 900°C , длительность процесса до 50 ч.

Азотирование повышает поверхностную твердость, износостойкость и жаропрочность. Для уменьшения хрупкости азотированного слоя проводят вакуумный отжиг заготовок при $800\text{--}900^\circ\text{C}$.

Для повышения жаростойкости титановые сплавы подвергают силицированию.

24.3. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ

Титановые сплавы по сравнению с техническим титаном имеют большую прочность, в том числе при высоких температурах, сохраняя при этом достаточно высокую пластичность и коррозионную стойкость.

В табл. 24.2 приведены основные промышленные титановые сплавы. За основу классификации принято соотношение α - и β -фаз в структуре сплава и особенности структурных превращений, происходящих при их термической обработке.

Т а б л и ц а 24.2

Классификация титановых сплавов (ГОСТ 19807–74)

Группа сплавов	Марка сплава	Средний химический состав, % (мас.)
α -Сплавы	BT1-00	Нелегированный титан
	BT1-0	То же
	BT5	Ti-5Al
	BT5-1	Ti-5Al-2,5Sn
Псевдо- α -сплавы ($K_\beta < 0,25$)	OT4-0	Ti-0,8Al-0,8 Mn
	OT4-1	Ti-1,5Al-1,0Mn
	OT4	Ti-3,5Al-1,5Mn
	BT20	Ti-6,0Al-2,0Mo-1V-1Zr
$(\alpha + \beta)$ -Сплавы мартенситного класса ($K_\beta = 0,3-0,9$)	BT6C	Ti-5Al-4,0V
	BT6	Ti-6Al-4,5V
	BT14	Ti-4,5Al-3Mo-1V
	BT16	Ti-2,5Al-5Mo-5V
	BT23	Ti-5,5Al-2Mo-4,5V-1Cr-0,7Fe
	BT22	Ti-5Al-5Mo-5V-1Fe-1Cr
$(\alpha + \beta)$ -Сплавы переходного класса ($K_\beta = 1,0-1,4$)	BT22И	Ti-2,5Al-8,5Mo-8,5V-1,2Fe-1,2Cr
	BT30	Ti-3Al-7Mo-11Cr
	BT35	Ti-3Al-1,5Mo-15V-3Sn-3Cr
Псевдо- β -сплавы ($K_\beta = 1,5-2,4$)	BT32	Ti-2,5Al-8,5Mo-8,5V-1,2Fe-1,2Cr
	BT15	Ti-3Al-7Mo-11Cr
	4201	Ti-33Mo
β -Сплавы ($K_\beta = 2,5-3,0$)		

Отдельные группы титановых сплавов различаются по величине условного коэффициента стабилизации K_β , который показывает отношение содержания β -стабилизирующего легирующего элемента к его содержанию в сплаве критического состава. При содержании в сплаве нескольких β -стабилизирующих элементов их K_β суммируются.

На рис. 24.5 показан характер структур титановых сплавов в отожженном и закаленном состоянии.

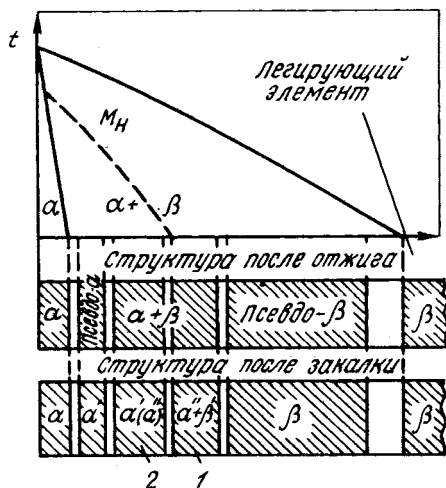


Рис. 24.5. Структура титановых сплавов в отожженном и закаленном состоянии:

1 – переходный класс; 2 – мартенситный класс

Сплавы с α -структурой характеризуются невысокой прочностью при комнатной температуре и не упрочняются при термообработке. Их недостатком является низкая технологическая пластичность, а достоинством – хорошая свариваемость и высокие механические свойства при криогенных температурах.

Псевдо- α -сплавы, сохраняя достоинства α -сплавов, благодаря присутствию небольших количеств β -фазы (до 5 %) имеют более высокую технологическую пластичность и хорошо обрабатываются давлением.

Двухфазные ($\alpha + \beta$)-сплавы характеризуются наилучшим сочетанием механических и технологических свойств. По структуре после закалки различают мартенситный и переходный классы ($\alpha + \beta$)-сплавов. Сплавы мартенситного класса менее легированы и в равновесном состоянии содержат не более 25 % β -фазы. Увеличение количества β -фазы в сплавах переходного класса до 50 % обеспечивает им самую высокую прочность этой группы сплавов как в отожженном, так и в закаленном состояниях.

Псевдо- β -сплавы после закалки имеют структуру метастабильной β -фазы. В этом состоянии они имеют хорошую пластичность и сравнительно низкую прочность, благодаря чему хорошо обрабатываются давлением. После старения их прочность возрастает в 1,5 раза и составляет 1300–1800 МПа.

Однофазные β -сплавы отличаются высокой коррозионной стойкостью. Сплав 4201 может заменить тантал, сплавы на никелевой основе типа хастеллой, а также благородные металлы – платину, золото. Однако сплавы со стабильной β -структурой сравнительно редко применяют из-за необходимости их легирования большим количеством изоморфных элементов (V, Mo, Nb), имеющих высокую стоимость, и из-за высокой плотности, понижающей удельную прочность изделий.

Механические свойства некоторых российских и зарубежных деформируемых титановых сплавов приведены в табл. 24.3, 24.4.

**Механические свойства российских титановых сплавов
(ГОСТ 19807–74)**

Марка сплава	Класс по структуре	σ_b , МПа	δ , %, не менее	KCU, Дж/см ² , не менее	Термо-обработка	Область применения
Технический титан BT1-0	α	390–540	20	100	Отжиг	Химическая промышленность, криогенные установки
BT5	α	700–950	10	50	То же	Детали для работы при криогенных и повышенных температурах до 450 °С
BT5-1	α	750–950	10	40	"	
OT4	Псевдо- α -сплав	700–900	12	40	"	
BT6	($\alpha + \beta$)-Сплав мартенситного класса	1100–1150	14	40	Отжиг, закалка, старение	Сварные конструкции для длительной работы при 400 °С, кратковременно до 750 °С
BT14	То же	1150–1400	6	50	То же	
BT16	"	1150–1250	4	–	"	Детали для длительной работы до 350 °С
BT22	($\alpha + \beta$)-Сплав переходного класса	1100–1500	9	–	"	Детали, работающие при 500 °С
BT15	Псевдо- β -сплавы	1300–1800	4	–	"	Детали для длительной работы до 350 °С, кратковременно до 750 °С

Сплавы титана имеют хорошие литейные свойства – высокую жидкотекучесть, плотность отливок и малую склонность к образованию горячих трещин. Из-за склонности к поглощению газов их плавку и разливку ведут в вакууме или в среде нейтральных газов. Состав титановых сплавов для фасонного литья обычно соответствует составу деформируемых сплавов (BT5Л, BT14Л). Механические свойства литейных титановых сплавов ниже, чем у деформируемых.

Титановые сплавы склонны к повышенному налипанию на инструмент, что в сочетании с их низкой теплопроводностью затрудняет процесс механической обработки. При обработке резанием целесообразно применение инструмента с твердосплавными пластинами.

Основные характеристики зарубежных сплавов на основе титана

Сплав	Изделия	Механические свойства			Характерные свойства
		σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	
Ti-6Al-4V	Листы, прутки, прессованные изделия, проволока, поковки, трубы, полосы, плиты	1030	930	13	Высокая прочность при повышенных температурах, стабильность свойств, хорошая обрабатываемость резанием
Ti-6Al-6V-2Sn	Прутки, листы, прессованные изделия	1270	1200	6	Хорошая свариваемость и обрабатываемость
Ti-3Al-2,5V	Листы, прессованные изделия, трубы, проволока, поковки	700	600	15	Хорошая свариваемость
Ti-4Al-3Mo-1V	Листы	940	870	11	После термообработки $\sigma_B = 1100$ МПа и хорошая обрабатываемость
Ti-8Al-1Mo-1V	Листы, прутки, полосы, плиты	1040	960	16	Хорошее сопротивление ползучести при повышенных температурах, максимальная рабочая температура на 65° выше, чем у сплава Ti-6Al-4V
Ti-13V-11Cr-3Al	Прутки, листы, проволока, трубы, фольга, поковки, прессованные изделия	890	850	10	Свариваемость, способность подвергаться термообработке

При проведении сварки титановых сплавов во избежание появления дефектов в швах, основными из которых являются поры и холодные трещины, необходимо тщательное удаление поверхностной оксидной пленки основного и присадочного материала. Из-за химической активности титана обязательна защита инертными газами сварочной ванны и остывающих участков от соприкосновения с воздушной атмосферой.

24.4. ПРИМЕНЕНИЕ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ

В настоящее время титан широко используется в ракетно-космической технике, в судостроении и транспортном машиностроении, где особенно важную роль играют малая плотность в сочетании с высокой прочностью и сопротивляемостью коррозии. Из сплавов титана делают обшивку фюзеляжа и крыльев сверхзвуковых самолетов, панели и шпангоуты ракет, диски и лопатки турбин. Первым потребителем титана стала авиационная промышленность. Применение для изготовления ряда узлов и деталей высокопрочных титановых сплавов вместо алюминиевых позволило создать самолеты, преодолевающие звуковой барьер. Температура на поверхности обшивки планера при сверхзвуковых скоростях существенно превышает допустимый уровень жаропрочности алюминиевых и магниевых сплавов:

Скорость аппарата, км/ч	2000	3000	4000	10M*
Температура поверхности обшивки планера, °C	75–110	210–290	380–580	800–1000

*10M – гиперзвуковая скорость в 10 раз больше скорости звука

Титановые сплавы пригодны для изготовления планеров летательных аппаратов, имеющих скорость полета порядка 4000 км/ч. Из титана могут изготавливаться лонжероны, шпангоуты, детали шасси, что позволяет снизить их массу на 40 % по сравнению с массой стальных деталей.

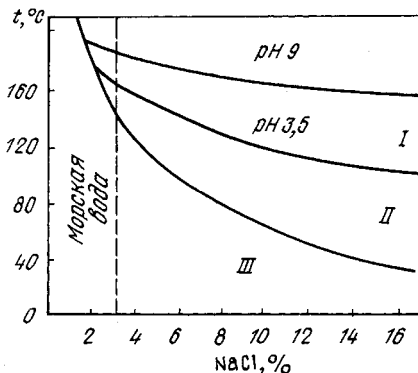
С самого начала развития ракетно-космической техники всех стран широко используют титановые сплавы. Сплав Ti-6Al-4V применен для изготовления баллонов высокого давления ракет США «Титан», «Атлас», «Поларис», космического корабля «Аполлон» (США), корпусов ракеты-носителя (ФРГ, Россия).

В ракетно-космической и авиационной технике в настоящее время используется до 75–80 % от общего объема производства титана.

Благодаря высокой коррозионной стойкости в морской воде, хорошему сопротивлению эрозии и кавитации титан и его

Рис. 24.6. Диаграмма коррозионной стойкости титана в морской воде и рассолах:

I – питтинг и щелевая коррозия; II – щелевая коррозия; III – полный иммунитет к коррозии



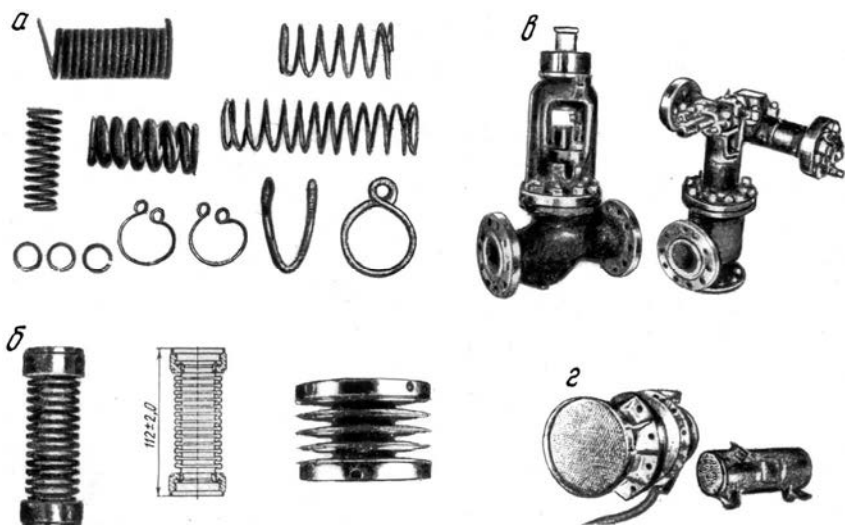


Рис. 24.7. Детали и узлы из титановых сплавов:

а – пружины; *б* – сильфоны; *в* – запорная арматура; *г* – прямотрубный теплообменник

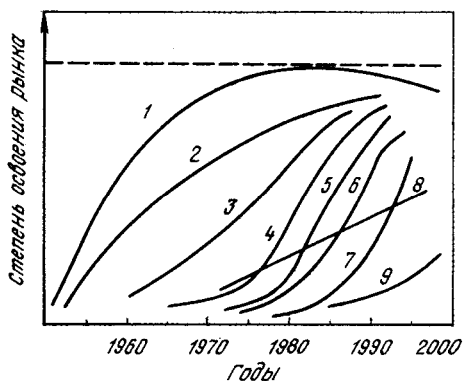
сплавы относятся к материалам, практически идеально подходящим для строительства судов и морских сооружений (рис. 24.6).

В первую очередь титановые сплавы нашли применение для оборудования подводных лодок. Еще в 80-х годах XX века подводные лодки США класса «Sea Wolf» были оснащены деталями и узлами из титановых сплавов. После военного конфликта в Персидском заливе принято решение о широком применении титана для строительства надводных кораблей ВМФ США. В Норвегии, США, Японии и России ведутся работы по использованию титановых сплавов для морских платформ, предназначенных для добычи нефти и газа и железомарганцевых конкреций со дна мирового океана.

Устойчивость титана к хлорсодержащим окислительным средам обусловила его широкое использование в химической промышленности для производства хрома, хлоратов, диоксида хлора, лимонной кислоты, для изготовления оборудования для целлюлозно-бумажной промышленности (рис. 24.7). При этом оборудование из титановых сплавов характеризуется высокой долговечностью и низкими затратами на текущий ремонт. Благодаря высокой стойкости к хлоридному воздействию титановые контейнеры целесообразно использовать для захоронения радиоактивных отходов в специальных подземных шахтах и галереях.

Рис. 24.8. Области применения титана (освоение и перспектива):

1 – самолето-, вертолето-, ракетостроение, космическая техника; 2 – химия, нефтехимия, металлургия, гальванотехника, целлюлозно-бумажная промышленность, красильные и полиграфические производства, пищевая, фармацевтическая, микробиологическая отрасли промышленности; вооружение; 3 – паровые турбины; 4 – теплообменная и опреснительная техника; 5 – ортопедия, стоматология, травматология; системы очистки; 6 – оборудование нефте- и газодобывающих платформ, газотермальная энергетика, захоронение радиоактивных отходов; 8 – судостроение, рыбодобыча, электронная и акустическая техника, велосипедостроение, железнодорожный транспорт, спорттовары, строительство и архитектура, станкостроение для легкой промышленности, ювелирное дело, изделия музыкального и изобразительного искусства, товары народного потребления; 9 – автомобилестроение



Высокая коррозионная стойкость в различных средах делает сплавы титана перспективными для применения в пищевой промышленности. Некоторые пищевые продукты могут портиться от контакта со сталью, тогда как титан не придает им постороннего запаха, цвета или вкуса. Благодаря пластичности и вязкости при низких температурах, титановые сплавы применяются в холодильной и криогенной технике.

Титан используется в медицине благодаря полной биологической совместимости с тканями человеческого организма. Титан не отторгается костной и мышечной тканями и легко обрастает ими. По своей биологической инертности он превосходит все известные коррозионностойкие стали и сплавы. В ортопедической хирургии титановые сплавы используют в качестве протезов плечевых, бедренных, коленных суставов, а также для соединения и сращения переломов. Их применяют для изготовления сердечно-сосудистых клапанов и электронных стимуляторов, а также в качестве зубопротезных имплантантов.

В России, США и других странах появились монументальные сооружения, изготовленные из титана. Широко известны монумент покорителям космоса и памятник Ю. Гагарину в Москве.

В Японии широко используется листовой титан для наружной обшивки крыш, внутреннего интерьера.

На титановых изделиях методом анодного окисления можно образовывать слои оксидов различной толщины, изменяющие цвет их поверхности. Регулируя уровень напряжений и время об-

работки, можно получить темно-синий, светло-синий, желтый, розовый, бирюзовый, зеленый цвета. Отжиг титановых изделий в атмосфере азота или ионно-плазменная обработка позволяют формировать на поверхности стойкие нитриды титана золотых оттенков. Эта технология использована для реставрации памятников и изготовления крестов на восстанавливаемых церковных зданиях Санкт-Петербурга.

Широкое внедрение титановых сплавов пока сдерживается их сравнительно высокой стоимостью. Объясняется это высоким сродством титана ко многим элементам и прочностью химических связей в его природных соединениях. Совершенствование технологических процессов производства и широкие перспективы применения титановых сплавов в различных отраслях позволяет с уверенностью утверждать, что они станут важнейшими конструкционными материалами ближайшего будущего (рис. 24.8).

Глава 25

МЕДЬ И ЕЕ СПЛАВЫ

25.1. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА МЕДИ

Медь – металл розовато-красного цвета, плотность меди $8,95 \text{ г/см}^3$, температура плавления 1083°C . Медь кристаллизуется в гранцентрированной решетке и не имеет полиморфных превращений. На воздухе при наличии влаги и углекислого газа медь медленно окисляется, покрываясь пленкой так называемой патины зеленого цвета, которая является щелочным карбонатом меди $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. Эта пленка в определенной мере защищает медь от дальнейшей коррозии.

Чистая медь обладает высокой электрической проводимостью (на втором месте после серебра), пластичностью, коррозионной стойкостью в пресной и морской воде, а также в ряде химических сред. Медь принято считать эталоном электрической проводимости и теплопроводности по сравнению с другими металлами. Характеристики этих свойств меди принимаются за 100 %, в то время как у алюминия, магния и железа они составляют соответственно 60, 40 и 17 % от соответствующих свойств меди. Механические свойства меди в литом состоянии: $\sigma_{\text{в}} = 160 \text{ МПа}$, $\sigma_{0,2} = 35 \text{ МПа}$, $\delta = 25 \%$; в горячедеформированном: $\sigma_{\text{в}} = 250 \text{ МПа}$, $\sigma_{0,2} = 95 \text{ МПа}$, $\delta = 50 \%$. Из-за низких значений предела текучести и высокой стоимости чистая медь как конструкционный материал не применяется. Около половины производимой меди используется в электро- и радиотехнике.

Электрическая проводимость меди зависит от содержания примесей. При наличии даже небольшого количества примесей электрическая проводимость резко падает. Для проводов применяют электролитическую медь марок МЗ, содержащую 99,5 % Cu, М2 – 99,7 %, М1 – 99,9 % Cu, М0 – 99,95 %, М00 – 99,99 % Cu (ГОСТ 859–2001).

Для повышения прочности проводов, например трамвайных и троллейбусных, их дополнительно наклепывают или легируют кадмием в количестве около 1 %. При этом электрическая проводимость уменьшается на 10 %, но прочность увеличивается почти в 2 раза.

Медь и ее сплавы являются традиционными материалами, используемыми в технике низких температур. Применение меди и ее сплавов обусловлено их высокими характеристиками механических свойств при низких температурах, хорошей коррозионной стойкостью и высокой теплопроводностью.

Вредными примесями, снижающими механические и технологические свойства меди и ее сплавов, являются висмут и свинец, сера и кислород. Висмут и свинец почти не растворимы в меди и образуют легкоплавкие эвтектики по границам зерен, что способствует красноломкости и ухудшает способность к горячей деформации. Из-за отрицательного влияния на пластичность меди содержание висмута не должно превышать 0,002 %. Сера с медью образует эвтектику $\text{Cu-Cu}_2\text{S}$, обладающую повышенной хрупкостью. Особо вредной примесью является кислород, образующий даже в небольших количествах хрупкую эвтектику $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ по границам зерен. При нагреве металла с включениями эвтектики в атмосфере, содержащей водород, диффундирующий в глубь меди, проявляется ее так называемая водородная болезнь: $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$, в результате чего пары воды создают высокое давление и возможно образование трещин.

Медь и ее сплавы имеют удовлетворительную технологичность. Медь хорошо деформируется, хорошо сваривается и паяется. Ее недостатком является сравнительно плохая обрабатываемость резанием.

Соединение деталей из меди и ее сплавов часто выполняют посредством твердой и мягкой пайки. Твердые припои изготавливают на основе меди и цинка с добавкой серебра; их температура плавления составляет 600–1000 °С. Мягкие припои изготавливают из сплавов олова со свинцом; их температура плавления 200–300 °С. Паяные медные соединения обычно применяют в криостатах исследовательских установок.

Сплавы меди устойчивы против коррозии, обладают хорошими антифрикционными, технологическими и механическими свойствами и широко используются в качестве конструкционных

материалов. По технологическим характеристикам различают деформируемые и литейные медные сплавы, по химическому составу их делят на латуни и бронзы. Латуни представляют собой сплавы меди с цинком, а бронзы – сплавы меди с другими элементами.

Медные сплавы обозначают начальной буквой сплава Л – латунь или Бр – бронза, после чего следуют первые буквы основных элементов, образующих сплав: О – олово, Ц – цинк, Мц – марганец, А – алюминий, Ж – железо, Ф – фосфор, Б – бериллий, Х – хром, Н – никель и т. д., а после них цифры, указывающие содержание легирующих элементов в процентах. В деформируемых латунях не указывается содержание цинка, а в деформируемых бронзах – содержание меди, их концентрации определяются по разности. Например, ЛЖМц-59-1-1 – латунь, содержащая, %: 59 Cu, 1 Fe, 1 Mn и остальное – цинк, или БрОФ6,5-0,15 – бронза: 6,5 Sn, 0,15 P, остальное – медь.

Порядок цифр в обозначениях марок деформируемых и литейных сплавов различен. В марках деформируемых латуней и бронз цифры, отделенные друг от друга дефисом, ставятся в конце обозначения и расположены в той же последовательности, что и буквы, например ЛА60-1-1 или БрОЦ4-3.

В литейных латунях и бронзах содержание всех компонентов сплавов в процентах, в том числе содержание цинка, приведены сразу же после обозначающих их букв. Содержание меди в литейных сплавах определяется по разности от 100 %. Например, ЛЦ16К4 – литейная латунь, содержащая 16 % Zn, 4 % Si, остальное медь; БрО5Ц5С5 – литейная бронза, содержащая 5 % Sn, 5 % Zn, 5 % Pb, остальное – медь.

25.2. СПЛАВЫ МЕДИ С ЦИНКОМ, ИЛИ ЛАТУНИ

Двойные или многокомпонентные сплавы меди, в которых основным легирующим элементом является цинк, называют латунями.

В системе Cu–Zn образуется шесть твердых растворов: α , β , γ , δ , ϵ , η , но практическое применение имеют сплавы, содержащие до 45 % Zn.

На рис. 25.1, а приведена левая часть диаграммы состояния системы Cu–Zn, содержащая область однофазных (α -) и двухфазных ($\alpha + \beta$)-латуней.

Однофазная α -латунь представляет собой твердый раствор цинка в меди с решеткой ГЦК и может содержать до 39 % Zn. Однофазная α -латунь характеризуется высокой пластичностью. При содержании более 39 % Zn в структуре проявляется хрупкая β -фаза, представляющая собой твердый раствор с решеткой ОЦК на

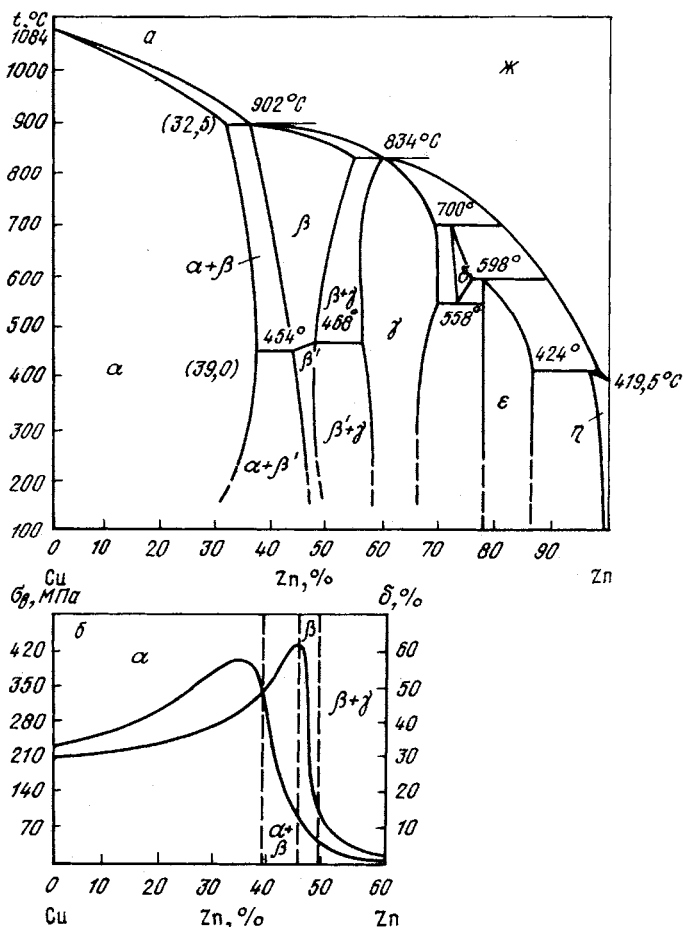


Рис. 25.1. Диаграмма состояния системы Cu–Zn (а) и влияние содержания цинка на механические свойства латуни (б)

базе соединения CuZn с электронным типом связи (число электронов / число атомов = $3/2$).

Существуют две модификации β -фазы: выше 454–486 °С устойчива гомогенная пластичная β -фаза, имеющая неупорядоченное расположение атомов, ниже этих температур – более твердая и хрупкая β' -фаза, характеризующаяся упорядоченным расположением атомов меди и цинка.

Двухфазные ($\alpha + \beta$)-латуни могут содержать до 45 % Zn. Так как β' -фаза, существующая при комнатной температуре, имеет

большую хрупкость и твердость, то двухфазные латуни менее пластичны и более прочны.

Влияние химического состава на свойства латуней показано на рис. 25.1, б. В отличие от равновесного состояния β' -фаза практически появляется уже при концентрации цинка более 30 %. Поэтому в сплавах, содержащих менее 30 % Zn, увеличение его концентрации повышает и прочность, и пластичность. При увеличении содержания цинка выше 30 % пластичность сплавов начинает уменьшаться, а после появления в структуре значительных количеств β' -фазы происходит резкое падение пластичности. Прочность при увеличении содержания цинка растет до 45 %, а потом также резко падает. При дальнейшем увеличении содержания цинка (области β , $\alpha + \beta$, и т. д.) свойства сохраняют свои низкие значения.

Латуни обычно хорошо обрабатываются давлением. Однофазные α -латуни высокопластичны и хорошо деформируются в холодном состоянии. Двухфазные ($\alpha + \beta'$)-латуни лучше деформируются при нагреве выше температуры ($\beta \leftrightarrow \beta'$)-превращения. Обычно их деформируют при температуре несколько выше 700 °С.

По технологическим признакам различают деформируемые и литейные латуни (табл. 25.1).

α -Латуни редко легируют дополнительно другими элементами; они представляют собой обычно двойные сплавы меди с цинком. В марках этих латуней Л62, Л68, Л80, Л90 цифры показывают содержание меди. Цинк дешевле меди. Чем больше цинка в латуни, тем ниже ее стоимость. Из однофазных α -латуней холодным деформированием изготавливают ленты, гильзы патронов, трубки теплообменников, проволоку.

Латунь, содержащая до 10 % Zn, так называемый томпак, имеет цвет золота и применяется для изготовления украшений.

($\alpha + \beta$)-Латуни легируют дополнительно алюминием, железом, никелем для увеличения прочности, а также для улучшения обрабатываемости на станках. Высокими коррозионными свойствами обладают латуни, легированные оловом (ЛО70-1, ЛО62-1) и называемые морскими латунями. Наибольшей прочностью обладают латуни, дополнительно легированные алюминием, железом, марганцем.

Структура однофазной α -латуни и двухфазной ($\alpha + \beta$)-латуни показана на рис. 25.2.

Отрицательным свойством деформированных латуней, содержащих более 20 % Zn, является склонность к растрескиванию при вылеживании во влажной атмосфере, содержащей следы аммиака. «Сезонное растрескивание» обусловлено коррозией по границам зерен в местах неравномерной концентрации примесей.

Т а б л и ц а 25.1

**Химический состав и механические свойства
некоторых марок латуней**

Марка латуни	Структура	Содержание, %		$\sigma_{\text{дт}}$ МПа	δ , %	НВ	Назначение
		Cu	легирующие элементы				
Деформируемые латуни (ГОСТ 15527-70)							
Л90 (томпак)	α	88-91	—	260	45	530	Ленты, листы, трубы, художественные изделия, мембраны, змеевики
Л80	α	79-81	—	320	52	550	Ленты, проволока, трубы конденсаторов, теплообменников
Л63	$\alpha + \beta$	62-65	—	330	50	560	Ленты, проволока, прутки, трубы деталей радиаторов, патрубков, прокладки
ЛС59-1	$\alpha + \beta$	57-60	0,8-1,9 Pb	400	45	900	Полосы, прутки, втулки, краны, тройники, прокладки
ЛЖМц59-1-1	$\alpha + \beta$	57-60	0,6-1,2 Fe; 0,1-0,4 Al; 0,3-0,7 Sn; 0,5-0,8 Mn	450	50	880	Проволока, трубы
ЛАЖ60-1-1	$\alpha + \beta$	58-61	0,75-1,5 Al; 0,75-1,5 Fe; 0,1-0,6 Mn	450	45		Трубы, прутки, свариваемые элементы аппаратуры
Литейные латуни (ГОСТ 17711-93)							
ЛЦ16К4	$\alpha + \beta$	78-81	3,0-4,5 Si	300	15	100	Арматура, детали приборов
ЛЦ40МцЗЖ	$\alpha + \beta$	53-58	3,0-4,0 Mn; 0,5-1,5 Fe	500	10	100	Детали ответственного назначения, гребные винты и их лопасти
ЛЦ23А6ЖЗМц2	$\alpha + \beta$	64-68	4,0-7,0 Al; 2,0-4,0 Fe; 1,5-3,0 Mn	700	7	160	Гайки нажимных винтов, червячные винты

Для снижения этого дефекта после деформации латуни подвергают отжигу при температурах ниже температуры рекристаллизации (обычно около 250 °С).

Из деформированных латуней изготавливают трубы, прутки, полосы, проволоку. Литейные латуни отливают в землю, в кокиль, под давлением, они идут на изготовление арматуры и деталей для судостроения, гаек нажимных болтов для сложных условий работы, втулок, вкладышей и подшипников.

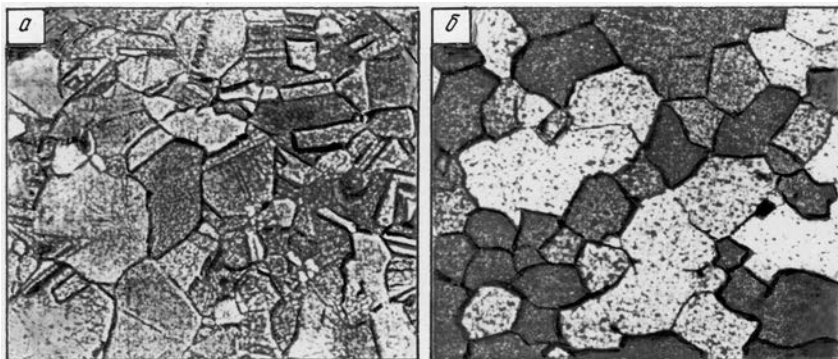


Рис. 25.2. Структура однофазной α -латуни (а) и двухфазной ($\alpha + \beta$)-латуни (б): а – $\times 200$; б – $\times 100$

Благодаря узкому интервалу между линиями ликвидуса и солидуса, литейные латуни не подвержены ликвации и усадочной пористости.

25.3. БРОНЗЫ

Двойные или многокомпонентные сплавы меди с оловом, алюминием, свинцом, бериллием, кремнием, хромом и другими элементами, среди которых цинк не является основным легирующим, называются бронзами. По главному легирующему элементу различают бронзы оловянные, свинцовые, кремниевые и т. д.

Оловянные бронзы (ГОСТ 5017–74, ГОСТ 10025–78)

Особенно широко применяются в машиностроении оловянные бронзы, в которых олово является основным легирующим элементом, а также в качестве легирующих добавок используют цинк, свинец, никель и др.

Диаграмма состояния системы медь – олово (рис. 25.3) характеризуется сравнительно большим расстоянием между линиями ликвидуса и солидуса. Поэтому особенностью двухкомпонентных оловянных бронз являются их повышенная склонность к ликвации, вызванная медленно проходящим процессом диффузии, низкая жидкотекучесть и рассеянная пористость.

В соответствии с диаграммой состояния предельная растворимость олова в меди составляет 15,8 %. Учитывая склонность сплавов системы Cu–Sn к неравновесной кристаллизации, при обычных условиях охлаждения область α -твердого раствора сужается (пунктирные линии). Уже при содержании олова 5–6 % в

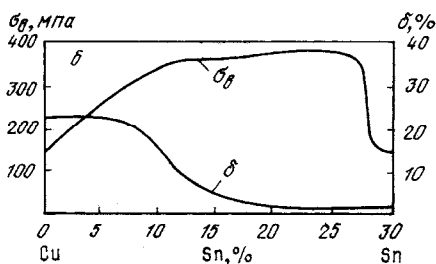
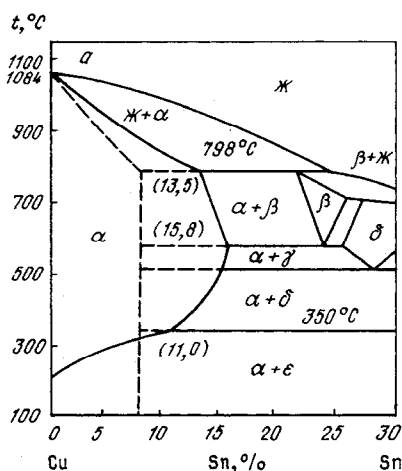


Рис. 25.3. Диаграмма состояния системы Cu–Sn (а) и зависимость механических свойств оловянной бронзы от содержания олова (б)

структуре появляется $(\alpha + \beta)$ -эвтектоид, в котором δ -фаза представляет собой твердое и хрупкое электронное соединение $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$. С появлением δ -фазы снижаются пластичность и вязкость сплавов. Бронзы с содержанием олова более 12 % из-за повышенной хрупкости как конструкционный материал практически не применяются.

На рис. 25.4 приведена микроструктура оловянной бронзы в литом состоянии и после деформации и отжига. Светлые включения произвольной формы (рис. 25.4, б) представляют собой эвтектоид $(\alpha + \text{Cu}_{31}\text{Sn}_8)$.

Двойные оловянные бронзы дороги и имеют пониженные литейные свойства. Их обычно дополнительно легируют цинком, свинцом, никелем, фосфором.

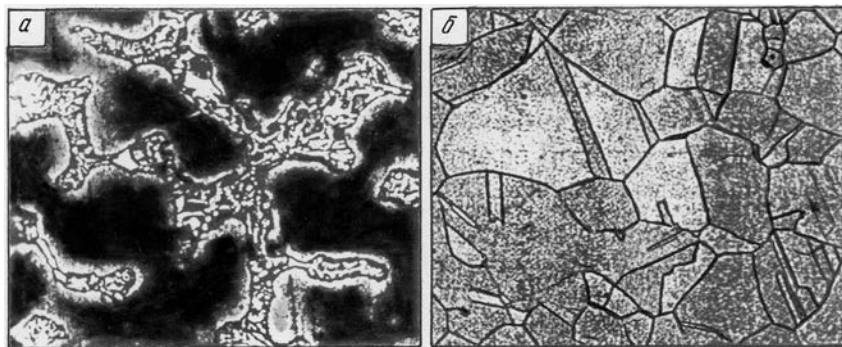


Рис. 25.4. Микроструктура оловянной бронзы ($\times 200$):

а – после литья; б – после деформации и отжига

Т а б л и ц а 25.2

**Химический состав и механические свойства некоторых марок
оловянных бронз**

Марка сплава	Содержание, %				$\sigma_{\text{в}}$, МПа	δ , %	НВ	Назначение
	Sn	Zn	Pb	P				
Бронзы, обрабатываемые давлением (ГОСТ 5017-74)								
БрОФ4-0,25	3,5-4,0	—	—	0,2-0,3	340	52	650	Трубки аппаратов и приборов
БрОФ6,5-0,15	6-7	—	—	0,1-0,25	400	65	700	Ленты, полосы, пружинящие контакты электрооборудования, мембраны, сетки
БрОЦ4-3	3,5-4,0	2,7-3,3	—	—	350	40	600	Ленты, полосы, прутки, проволока для пружин, крепежные детали
БрОЦС4-2,5	3-5	3,5	1,5-3,5	—	350	40	600	Ленты и полосы для прокладок во втулках и подшипниках
Литейные бронзы (ГОСТ 613-79)								
БрО10Ф1	9-11	—	—	0,4-1,1	250	7	800	Сложное литье, подшипники, шестерни, червячные передачи
БрО5Ц5С5	4-6	4-6	4-6	—	180	4	600	Водная и паровая арматура, шестерни
БрО6Ц6С2	5-7	5-7	1-3	—	—	—	—	Сложные отливки, художественное литье

Различают деформируемые и литейные оловянные бронзы (табл. 25.2). Деформируемые оловянные бронзы содержат 3-7 % Sn, до 5 % Zn и Pb и до 0,4 % P. Они состоят из однородного твердого раствора и после отжига имеют однофазную структуру. Благодаря хорошей пластичности они легко подвергаются обработке давлением и поставляются в виде прутков, труб и лент. Этот вид бронз используется также для изготовления различных деталей с высокими упругими свойствами. Их прочность $\sigma_{\text{в}} = 320-350$ МПа при относительном удлинении $\delta = 30-50$ %.

При концентрации олова 9–11 % в структуре увеличивается количество хрупкой составляющей – эвтектоида, содержащего соединения $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$, что исключает возможность пластической деформации. Такие бронзы применяются только в литом состоянии.

Литые оловянные бронзы с цинком и свинцом имеют высокие литейные свойства: малую объемную усадку (менее 1 %) и хорошую жидкотекучесть. Из бронзы изготавливают сложные отливки, в частности художественное литье.

Высокая коррозионная стойкость позволяет использовать литейные бронзы в качестве арматуры, работающей в агрессивных средах и обладающей высокой электрической проводимостью и теплопроводностью.

Наличие включений твердого эвтектоида обеспечивает высокую стойкость против истирания, а мягкие частицы облегчают «приработку» и образуют на поверхности мельчайшие каналы, по которым может циркулировать смазка. Поэтому бронзы, содержащие 9–10 % Sn, являются одним из лучших антифрикционных материалов и применяются для изготовления подшипников. Для улучшения антифрикционных свойств в состав бронз также вводят свинец.

Литые оловянные бронзы имеют предел прочности $\sigma_b = 170\text{--}200$ МПа при относительном удлинении $\delta = 5\text{--}10$ %.

Среди оловянных бронз следует выделить так называемую колокольную бронзу. Она содержит около 20 % Sn с небольшими добавками других элементов.

Из безоловянных бронз наибольшее применение нашли алюминиевые, кремниевые и бериллиевые бронзы.

Алюминиевые бронзы

Из диаграммы состояния системы Cu–Al (рис. 25.5) следует, что медь образует с алюминием широкую область α -твердых растворов замещения с кристаллической решеткой ГЦК, а также β -фазу на базе электронного соединения Cu_3Al . β -Фаза претерпевает эвтектоидное превращение при 565 °С по реакции $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$.

Сплавы, содержащие до 9 % Al, однофазные и состоят только из α -твердого раствора алюминия в меди. Увеличение содержания Al более 9 % приводит к появлению в структуре эвтектоида $\alpha + \gamma_2$, в котором γ_2 представляет собой твердое и хрупкое электронное соединение $\text{Cu}_{32}\text{Al}_{19}$.

Гетерогенная структура, состоящая из мягкой основы α -твердого раствора и твердых дисперсных включений эвтектоида, обеспечивает высокие антифрикционные свойства алюминиевых бронз, которые применяются для изготовления деталей, работающих в условиях трения.

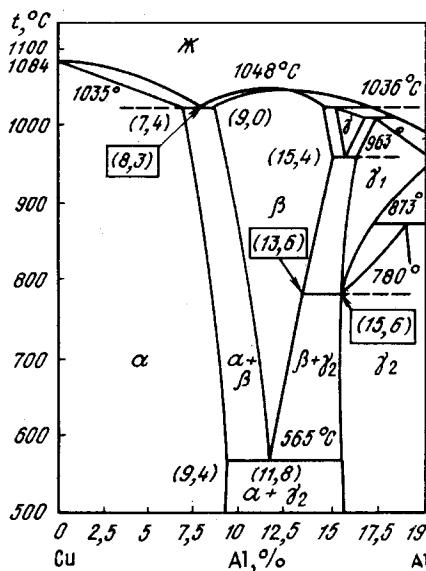


Рис. 25.5. Диаграмма состояния системы Cu–Al

Однофазные алюминиевые бронзы характеризуются высокой пластичностью, их используют для глубокой штамповки. Двухфазные бронзы подвергают горячей обработке давлением или используют в виде фасонного литья.

Согласно диаграмме состояния, алюминиевые бронзы могут подвергаться термической обработке – улучшению. При нагреве до температуры около 900 °С они приобретают однофазное строение β-твердого раствора, который в результате закалки переходит в игольчатую структуру, подобную мартенситной. Отпуск позволяет в широких пределах менять свойства алюминиевых бронз.

Алюминиевые бронзы по коррозионной стойкости в морской воде и тропической атмосфере превосходят оловянные бронзы и латуни и конкурируют в этом отношении с хромоникелевыми аустенитными коррозионностойкими сталями.

Дополнительное легирование алюминиевых бронз железом (до 5,5 %), марганцем (до 2 %) и никелем (до 5,5 %) повышает их механические свойства; введение никеля, кроме того, увеличивает жаропрочность и сопротивляемость коррозии.

Механические свойства алюминиевых бронз приведены в табл. 25.3.

Алюминиевые бронзы применяют для изготовления нагруженных деталей, работающих в тяжелых условиях повышенного нагрева, износа и коррозионного воздействия среды. Из них изготавливают фрикционные шестерни, зубчатые колеса, втулки, краны, детали водяных и паровых турбин.

Кремнистые бронзы

Кремнистые бронзы обычно содержат до 3 % Si, часто их дополнительно легируют никелем или марганцем. В соответствии с диаграммой состояния (рис. 25.6) растворимость кремния в меди составляет 5,3 % при 842 °С. С понижением температуры растворимость уменьшается, на уменьшение растворимости существенно влияет добавка марганца.

Т а б л и ц а 25.3

**Механические свойства и назначение безоловянных бронз
(ГОСТ 18175–78, ГОСТ 493–79)**

Марка бронзы	Содержание, %	Механические свойства		Назначение
		$\sigma_{\text{в}}$, МПа	δ , %	
А л ю м и н и е в ы е б р о н з ы				
БрАЖ9-4	9 Al, 4 Fe	600	40	Для изготовления проката, штампованных шестерен, втулок, труб Арматура, обоймы подшипников
БрАЖН10-4-4	10 Al, 4Fe, 4 Ni	650	35	
БрА10ЖЗМц2	10 Al, 3 Fe, 2 Mn	390	10	
К р е м н и с т а я б р о н з а				
БрКМц3-1	3 Si, 2 Mn	380	35	Прутки, лента, проволока для пружин
С в и н ц о в а я б р о н з а				
БрС30	30 Pb	600	4	Антифрикционные детали
Б е р и л л и е в а я б р о н з а				
БрБ2	2 Be	1200	4	Полосы, лента, прутки, проволока, пружины, мембраны, контакты

Сравнительно небольшой интервал кристаллизации обеспечивает кремнистым бронзам хорошие литейные свойства. Их обычно используют в качестве заменителя оловянных бронз, например бронза БрКЦ4-4 может заменять БрОЦС5-5-5. Уступая оловянной бронзе по величине усадки, она имеет более высокие механические свойства, плотность отливок и коррозионную стойкость.

Бронза БрКМц3-1 (табл. 25.3) хорошо обрабатывается давлением в горячем и холодном состоянии, хорошо сваривается,

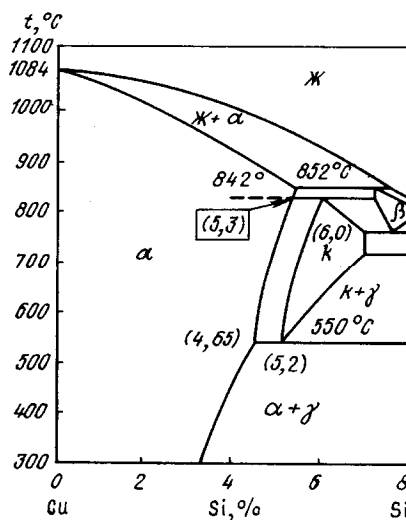


Рис. 25.6. Диаграмма состояния системы Cu–Si

обладает высокими литейными свойствами. Она рекомендована в качестве заменителя оловянных бронз; в некоторых случаях может заменять дорогую бериллиевую бронзу.

Свинцовая бронза

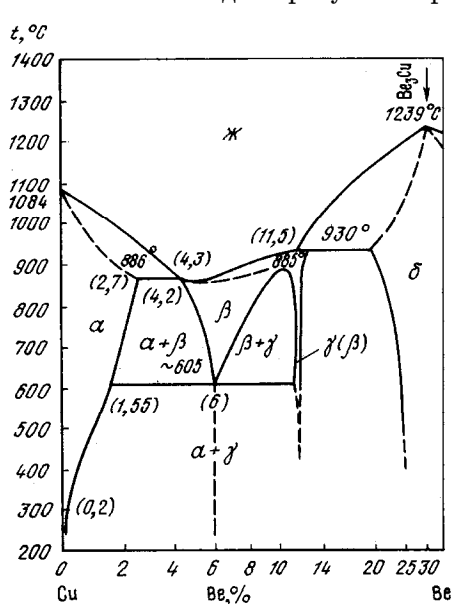
Свинец практически нерастворим в меди. После затвердевания сплав состоит из кристаллов меди, перемежающихся включениями свинца. Благодаря такой структуре бронза БрС30 имеет высокие антифрикционные свойства, что позволяет ее использовать взамен оловянных бронз для подшипников скольжения. Высокая теплопроводность бронзы БрС30 позволяет эффективно отводить тепло из зоны трения.

Свинцовая бронза имеет невысокие механические свойства ($\sigma_b = 70$ МПа, $\delta = 4\%$). Для повышения надежности вкладышей подшипников тонкий слой бронзы наплавляют на основу из стальной ленты.

Дополнительное повышение механических и антифрикционных свойств достигается легированием свинцовой бронзы небольшими добавками никеля и олова.

Бериллиевая бронза

На рис. 25.7 представлена диаграмма состояния сплавов системы Cu–Be. Медь образует с бериллием α -твердые растворы замещения с решеткой ГЦК,



причем с понижением температуры растворимость бериллия в меди падает с 2,7 % при 886°C до 0,2 % (мас.) при 300°C . Использование переменной растворимости позволяет достичь значительного упрочнения при термической обработке.

При нагреве бериллиевой бронзы, содержащей 2,0–2,5 % Be, до 760 – 780°C образуется однородный α -твердый раствор. После быстрого охлаждения эта структура сохраняется при комнатной температуре.

Рис. 25.7. Диаграмма состояния системы Cu–Be

Закаленная бериллиевая бронза БрБ2 имеет малую прочность ($\sigma_b \approx 500$ МПа) при высокой пластичности ($\delta \approx 30\%$). В результате старения при 300–350 °С из пересыщенного α -твердого раствора выделяются дисперсные частицы γ -фазы (CuBe). Дисперсионное твердение резко увеличивает прочностные свойства: $\sigma_b \approx 1200$ МПа при $\delta \approx 4\%$. Упрочнению при старении способствует предварительный наклеп бронзы. После закалки, холодной пластической деформации с обжатием 30 % и старения прочность возрастает до $\sigma_b = 1400$ МПа при $\delta \approx 2\%$.

Благодаря более высокому уровню временного сопротивления и предела упругости бронзы БрБ2 по сравнению с другими медными сплавами бериллиевые бронзы находят применение для изготовления пружин, мембран, пружинящих контактов. Инструменты из бериллиевой бронзы не дают искр, поэтому их применяют в производстве взрывчатых веществ.

Бериллиевые бронзы хорошо сопротивляются коррозии, они технологичны при сварке и обработке резанием. В связи с высокой сопротивляемостью истиранию они используются для изготовления деталей, работающих на износ.

Широкое применение бериллиевых бронз ограничивается высокой стоимостью бериллия.

25.4. АНТИФРИКЦИОННЫЕ СПЛАВЫ, ПРИПОИ, ЛЕГКОПЛАВКИЕ СПЛАВЫ

Антифрикционные сплавы

В машиностроении применяют как подшипники качения, так и подшипники скольжения. Подшипники скольжения применяют в виде вкладышей. Для их изготовления используют антифрикционные сплавы.

Основные требования, предъявляемые к антифрикционным сплавам, – низкие значения коэффициента трения со стальной поверхностью вала и высокая износостойкость подшипников. Для их удовлетворения необходимо, чтобы поверхности вала и вкладыша были разделены пленкой смазки. Высокие антифрикционные свойства обеспечиваются гетерогенной структурой сплава, состоящей из мягкой и пластичной основы и включений твердых частиц. Мягкая основа прирабатывается к валу и вместе с твердыми включениями образует оптимальный антифрикционный микрорельеф с пространством для удерживания смазочных материалов (так называемый принцип Шарпи).

Для повышения износостойкости вкладыши должны иметь высокие механические свойства и выдерживать достаточные удельные давления.

Антифрикционные материалы должны иметь высокую теплопроводность для хорошего отвода тепла от трущихся поверхностей. Для изготовления подшипников скольжения заливкой трущихся поверхностей заливаемые сплавы должны иметь низкую температуру плавления (но не настолько низкую, чтобы подшипники оплавились в процессе работы). Для подшипников скольжения используют чугунные вкладыши, бронзовые вкладыши и баббиты.

Чугунные вкладыши для подшипников являются наиболее дешевым антифрикционным материалом. Для этой цели используют высококачественные чугуны, имеющие перлитную основу и повышенное количество графита. Графит сам является смазкой и одновременно впитывает смазочные масла, тем самым дополнительно снижая коэффициент трения. Присутствие феррита в структуре недопустимо, так как при этом увеличивается износ подшипников. Чугунные вкладыши применяют для неотвеченных подшипников в тихоходных двигателях из-за сравнительно высокого коэффициента трения пары сталь – чугун (по сравнению с парами бронза – сталь или баббит – сталь).

Бронзовые вкладыши применяют для подшипников более ответственного назначения, используемых в быстроходных двигателях, при высоких удельных давлениях и значительных динамических нагрузках.

Для изготовления бронзовых вкладышей применяют оловянные и свинцовые бронзы, например марок БрОС8-12 (8 % Sn, 12 % Pb), БрОС5-25 (5 % Sn, 25 % Pb), БрС30 (30 % Pb). В оловянных бронзах твердый раствор применяется в качестве мягкой основы (на шлифе он имеет вид темных овальных дендритов), а ($\alpha + \beta$)-эвтектид (светлые участки) – твердых включений.

В чисто свинцовой бронзе БрС30 (70 % Cu, 30 % Pb) получают мягкую медную основу с еще более мягкими включениями свинца, так как свинец совершенно не растворим в меди. Такие антифрикционные сплавы характеризуются высокими значениями предела выносливости, пластичности и теплопроводности.

Недостатком бронз является их высокая стоимость и сравнительно невысокая механическая прочность. Поэтому их иногда наплавляют на стальную ленту. Наплавку производят в защитной атмосфере. Специальные подшипниковые сплавы – баббиты имеют минимальный коэффициент трения со сталью, хорошо прирабатываются к валу и легко удерживают смазку: благодаря вязкой основе они легко поглощают посторонние твердые частицы, не образуя задиры вала.

Обычно применяют баббиты на оловянной либо на свинцовой основе (табл. 25.4).

Т а б л и ц а 25.4

Химический состав, %, и назначение баббитов (ГОСТ 1320–74)

Марка баббита	Содержание, %					Условия работы и назначение
	Sn	Sb	Cu	Pb	Прочие	
Б88	Ост.	7,3–7,8	2,5–3,5	–	–	Большие скорости и высокие динамические нагрузки. Подшипники для быстроходных и среднеоборотных дизелей
Б83	Ост.	10–12	5,5–6,5	–	–	Большие скорости и средние нагрузки. Подшипники турбин малооборотных дизелей, гребных валов
Б83С	Ост.	9–11	5–6	1,0–1,5	–	Большие скорости и средние нагрузки. Подшипники турбин малооборотных двигателей, гребных валов
БН	9–11	13–15	1,5–2,0	Ост.	0,1–0,7 Cd 0,1–0,5 Ni 0,5–0,9 As	Средние скорости и средние нагрузки. Подшипники компрессоров
Б16	15–17	15–17	1,5–2,0	Ост.	–	Моторно-осевые подшипники электровозов, путевых машин, детали паровозов.
БС6	5,5–6,5	5,5–6,5	0,1–0,3	Ост.	–	Подшипники автотракторных двигателей

Наилучшими антифрикционными и механическими свойствами обладают оловянные баббиты.

Для более легких условий работы применяют баббиты, у которых значительная часть олова заменена свинцом. Например, баббит Б16 имеет меньшую пластичность и как более хрупкий материал не может использоваться для высоконагруженных машин.

На рис. 25.8, а приведена микроструктура баббита Б83. В мягкой основе α -твердого раствора Sb и Cu в олове темно-серого цвета распределены более твердые светлые крупные квадратные кристаллы β -фазы SnSb и дисперсные включения соединения Cu_3Sn .

Антифрикционные и механические свойства баббитов можно повысить за счет введения добавок никеля, кадмия и мышьяка.

Для подшипников подвижного состава железнодорожного транспорта (подшипники вагонов, коленчатых валов дизельных двигателей) широко применяют кальциевые баббиты типа БК. Сплав БКА на основе свинца содержит 0,95–1,15 % Ca, 0,7–0,9 % Na. Мягкой составляющей такого баббита является α -твердый раствор

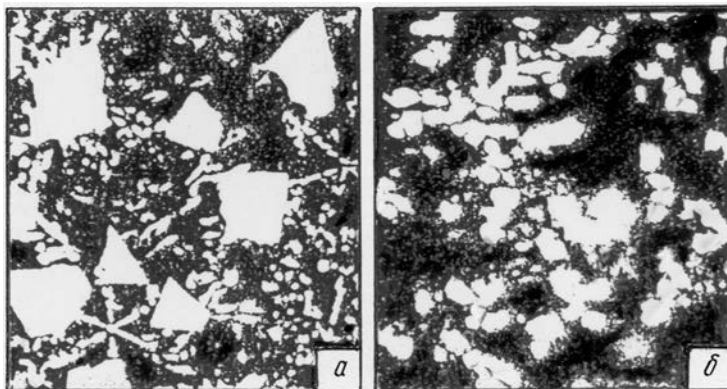


Рис. 25.8. Микроструктура баббитов Б83 (а); БКА (б)

Са и Na в свинце, а твердой – кристаллы Pb_3Ca . Дополнительно вводимые в сплав небольшие добавки Al, Mg и Sn способствуют упрочнению твердого раствора.

Микроструктура кальциевых баббитов состоит из темной основы α -твердого раствора и светлых твердых включений кристаллов Pb_3Ca (рис. 25.8, б).

Подшипниковые вкладыши из-за низкой прочности баббита изготавливают либо штамповкой из биметаллической ленты баббит – сталь, либо заливкой центробежным способом или литьем под давлением в более прочный стальной, чугунный или бронзовый корпус.

Припой

Сплавы, применяемые для пайки металлов, называют припоями. Припой должны обладать сравнительно невысокой температурой плавления и в расплавленном состоянии хорошо смачивать паяемый материал.

Припой бывают двух видов: мягкие и твердые. Мягкие оловянные припои имеют низкую температуру плавления ($200\text{--}300^\circ\text{C}$) и обеспечивают лишь герметичность спая без высоких механических свойств ($\sigma_b = 50\text{--}70$ МПа). Из-за низкой прочности соединения паяная деталь не должна подвергаться высоким механическим нагрузкам. В качестве мягких припоев чаще всего применяют сплавы свинца и олова, обозначаемые ПОС-60, ПОС-40, ПОС-30, где цифры указывают на содержание олова в процентах.

ПОС-60, в производстве обычно называемый третником, из мягких припоев является наиболее легкоплавким. Его температура плавления составляет около 185°C .

Кроме оловянно-свинцовых мягких припоев, применяют оловянно-цинковые, содержащие 40, 60, 90 % Sn (марки ПОЦ-40, ПОЦ-60, ПОЦ-90). Они имеют более высокую прочность по сравнению с оловянно-свинцовыми припоями.

Твердые припои имеют высокую температуру плавления, их применение для пайки сложнее, но спай имеет значительно более высокие механические свойства. При пайке медных сплавов свойства припоев близки к свойствам основного металла. В качестве твердых припоев используют латуни Cu–Zn или сплавы Cu–Zn–Ag – так называемые серебряные припои с температурой плавления около 800 °С. Серебряные припои маркируют буквами ПСр и цифрой, показывающей среднее содержание серебра в процентах, например ПСр-25, ПСр-50.

Легкоплавкие сплавы

К легкоплавким относят сплавы с температурой плавления ниже температуры плавления их основной составляющей – олова (232 °С). В их состав входят металлы с низкой температурой плавления: Pb, Cd, Bi, Zn, образующие с оловом многокомпонентные эвтектики.

Маркируются легкоплавкие сплавы буквой Л и цифрой, показывающей температуру плавления сплава в градусах Цельсия: Л199 (Sn – 8,9 % Zn), Л130 (52 % Sn, 30 % Pb, 13 % Cd, 5 % Bi). Широко известен сплав Вуда на основе висмута Л68 (12,5 % Sn, 25,0 % Pb, 12,5 % Cd, 50,0 % Bi), названный по имени его изобретателя американского химика и археолога Б. Вуда.

Легкоплавкие сплавы используют в качестве предохранителей, особо легкоплавких припоев, моделей для пластмассовых отливок сложной формы. Сплав Вуда используют в качестве материала для изготовления слепков.

Раздел VII. ХЛАДОСТОЙКИЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

Явление хладноломкости, т. е. хрупкого разрушения, связанного с действием низких температур, впервые стало предметом широкого обсуждения в связи с бурным строительством железных дорог в конце XIX века.

После замены пудлингового способа производства на бессемеровский и мартеновский было отмечено, что рельсы, изготовленные из литого металла, внезапно разрушались при понижении температуры. Уже тогда была признана актуальной проблема хлад-

ноломкости металлов, необходимость изучения ее природы и выработки мероприятий по ее устранению.

После введения в инженерную практику такого производительного технологического процесса, как сварка, возросло число крупных аварий сварных железнодорожных мостов, морских судов, резервуаров для хранения нефти, магистральных газопроводов. При этом аварии чаще проходили в высоких широтах в зимнее время года при совместном действии низкой температуры и ветра. Анализ разрушений показал, что почти в половине случаев разрушение начиналось в дефектных местах сварных швов. Особую актуальность проблема хладноломкости приобрела в связи с освоением арктических и антарктических районов. Эффективность работы оборудования и транспорта в зимнее время в этих районах резко падает. Анализ работы автохозяйств арктической зоны показал, что срок службы автомобилей обычного типа по сравнению с зоной умеренного климата сокращается в два раза, а аварии и поломки, связанные с климатическими условиями, выводят из строя до 25 % парка машин. Число поломок горных экскаваторов в Сибири в зимние месяцы возрастает в 5–7 раз. При этом особенно опасен период пуска машин в работу после остановки.

Для последних лет характерно бурное развитие холодильного машиностроения, производства кондиционеров и криогенной техники.

Стимулом для развития криогенной техники явилось осуществление космических и ядерных программ. Криогеника имеет огромные перспективы в различных хозяйственных и научных отраслях. Важнейшим фактором дальнейшего развития техники низких температур является создание материалов, пригодных для работы в этих условиях.

Конструирование и выпуск хладостойкой и криогенной техники должны быть основаны на глубоком знании поведения материалов при низких температурах, надежных методах оценки работоспособности и долговечности материалов, научно обоснованных рекомендациях по выбору материалов.

Особенностью низкотемпературной службы является ужесточение требований к материалу по пластичности и вязкости. Обычно минимальная рабочая температура определяется температурой вязкохрупкого перехода, при которой вязкость падает до неприемлемо малых значений. Сложность количественной оценки влияния различных конструкторско-технологических факторов, размеров деталей, уровня остаточных напряжений, вида напряженного состояния и условий нагружения на надежность машин и конструкций затрудняет создание нормативных рекомендаций по применению материалов для работы в конкретных условиях.

По хладостойкости металлические материалы, используемые при низких температурах, условно могут быть разбиты на четыре основные группы.

1. Металлы и сплавы, характеристики механических свойств которых позволяют использовать их при температурах до -60°C , т. е. до низких климатических температур, для изготовления изделий так называемого северного исполнения. К этой группе относятся качественные углеродистые и низколегированные стали ферритного и перлитного классов с ОЦК решеткой.

2. Ко второй группе относятся сплавы, сохраняющие вязкость и пластичность при охлаждении до 170 К. Это стали с 0,2–0,3 % С, дополнительно легированные Ni, Cr, Ti, Mo. К этой группе относятся, например, низкоуглеродистые ферритные стали с 2–5 % Ni, используемые при температурах 210–150 К.

3. К третьей группе относятся сплавы, способные без ухудшения свойств выдерживать температуры до 77 К (температура кипения жидкого азота). Сюда относятся стали типа 12X18H10T, 0H9A, большинство сплавов на основе Al, Ti, Cu, не обнаруживающих склонности к хрупкому разрушению. Для ненагруженных конструкций с целью экономии Ni применяют Cr–Mn и Cr–N–Mn стали типа 10X14Г14Н4Т (ЭИ711), 03X13АГ19 (ЧС36), 07X21Г7АН5 (ЭП222).

4. К четвертой группе относятся сплавы, работающие при температуре ниже 77 К. К этой группе принадлежат материалы, используемые в космической технике, производстве и потреблении водорода, экспериментальной физике. Для работы при таких температурах пригодны лишь высоколегированные коррозионно-стойкие стали типа 03X20H16АГ6, 10X11H23ТЗМР (ЭП33), некоторые бронзы, никелевые, алюминиевые сплавы, легированные магнием, и сплавы титана.

Г л а в а 26

ХЛАДОСТОЙКИЕ СТАЛИ

26.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Стали являются основным конструкционным материалом для изготовления механизмов, машин и конструкций, работающих при низких температурах. Стали для этих условий должны обеспечивать необходимую прочность в сочетании с высокой вязкостью и пластичностью, обладать малой чувствительностью к концентраторам напряжений и низкой склонностью к хрупкому разрушению.

Выбор хладостойкой стали оптимального состава – это всегда поиск компромисса между системой противоречивых требований: высокой прочностью и необходимой вязкостью и пластичностью.

С понижением температуры прочностные характеристики стали растут, а вязкость и пластичность уменьшаются. Поэтому при выборе стали для работы в этих условиях определяющими показателями являются: прочность при максимальной температуре эксплуатации – обычно комнатной; вязкость и пластичность – при минимальной температуре. Механические свойства и работоспособность сталей, применяемых для хладостойких конструкций, а также в холодильном и криогенном машиностроении, зависят от многих факторов. К ним прежде всего относятся тип кристаллической решетки, размер зерна и состояние его границ, содержание легирующих элементов и примесей, форма и размеры неметаллических включений. Повышенное содержание водорода увеличивает хрупкость стали. Сварка способствует росту зерна и дополнительно наводороживанию, что увеличивает хладоломкость сварных соединений. Кроме того, нагрев при сварке может способствовать фазовым превращениям и выделениям примесей по границам зерен, что также повышает хрупкость стали.

Вязкость стали при низких температурах зависит от технологии выплавки. При использовании вакуумирования, обработки жидкими шлаками, электрошлакового переплава вязкость растет. Это связано с уменьшением количества неметаллических включений, понижением концентрации вредных примесей и газов. Рациональная организация раскисления и введение малых добавок ниобия, ванадия и титана способствуют измельчению зерна, повышению прочности и вязкости стали. При выборе хладостойких сталей необходимо учитывать как специфические условия службы конструкции, обеспечение ее работоспособности и ресурса, так и требования экономичности материалов, связанные с уменьшением содержания никеля, молибдена и других дорогостоящих легирующих элементов, а также необходимость унификации материалов и сокращения числа применяемых марок стали.

Определенную сложность представляет выбор необходимого уровня пластичности и вязкости. Нормы по проектированию указывают рекомендуемый температурный диапазон применения каждого вида материала, используемого для хладостойких конструкций, сосудов давления, трубопроводов и другого холодильного и криогенного оборудования. Минимальная рабочая температура определяется температурой вязко-хрупкого перехода, при которой вязкость резко падает. Однако справочная литература содержит мало систематизированных данных о пригодности того или иного материала для работы при низких температурах. Это объ-

ясняется сложностью количественной интерпретации влияния различных конструкторско-технологических факторов (размеров деталей, уровня остаточных напряжений, условий нагружения, вида напряженного состояния и др.) на надежность машин и конструкций, эксплуатируемых при низких температурах.

Пластичность и вязкость в конструкторские расчеты не входят и являются качественными показателями. Пластичность характеризует способность металла подвергаться остаточной деформации и перераспределять напряжения в зонах их концентрации, а вязкость – способность поглощать работу внешних сил при разрушении. В обычном машиностроении условно принято считать пластичность удовлетворительной, если $\delta \geq 15\%$. Вместе с тем, хотя при 20–77 К аустенитные хромоникелевые стали имеют $\delta \geq 40\%$, а аустенитные дисперсионно-твердеющие стали имеют всего лишь $\delta \geq 10\%$, стали обоих типов достаточно надежны при эксплуатации.

Широко принятым критерием работоспособности является ударная вязкость надрезанных образцов. В разных странах принят различный приемлемый уровень вязкости. За рубежом сталь обычно допускается к эксплуатации, если ее ударная вязкость, определенная на образцах $10 \times 10 \times 55$ с надрезом радиусом 0,25 мм (образец Шарпи или типа 11 по ГОСТ 9454–78 составляет $KCV \geq 20$ Дж/см². В наших условиях чаще применяют образец с надрезом радиусом 1 мм, но устанавливают допустимое значение $KCU \geq 30$ Дж/см².

26.2. ХЛАДОСТОЙКОСТЬ СТАЛЕЙ КЛИМАТИЧЕСКОГО ХОЛОДА

Легирующие элементы оказывают влияние на размеры зерен, состояние их границ, количество, форму и распределение фаз в стали.

Механические свойства и хладноломкость стали определяются прежде всего тремя механизмами упрочнения: 1) измельчением зерна; 2) упрочнением феррита атомами легирующих элементов и примесей, образующими твердые растворы внедрения и замещения; 3) упрочнением выделениями частиц второй фазы различной степени дисперсности.

Углерод, хотя и способствует эффективному упрочнению, резко снижает вязкость и пластичность стали, способствуя повышению хладноломкости. Принято считать, что увеличение в стали содержания углерода на каждые 0,1 % повышает порог хладноломкости на 20 К (рис. 26.1).

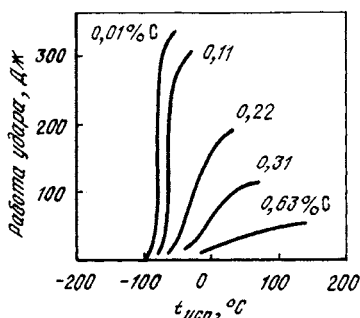


Рис. 26.1. Влияние содержания углерода на хладноломкость стали

Снижение содержания углерода предотвращает образование при сварке в зоне термического влияния хрупких закалочных мартенситных структур. В свариваемых хладостойких сталях содержание углерода должно быть ниже 0,2 %, и в структуре должно быть мало перлита (малоperlитные стали).

Введение в углеродистую сталь марганца до 2 % и кремния до 0,8 % упрочняет ферритную матрицу благодаря образованию твердого раствора замещения. Легирование марганцем измельчает зерно и увеличивает вязкость феррита, что повышает величину работы распространения трещины при низких температурах.

Легирование стали малыми добавками титана, ниобия и ванадия позволяет получать мелкодисперсные выделения второй фазы типа VC, TiC, Nb(C, N), V(C, N), эффективно упрочняющие матрицу. Эти же элементы способствуют измельчению зерна и снижают склонность стали к его росту. На границах зерен образуются дисперсные частицы карбидов и карбонитридов ниобия, титана и ванадия, тормозящие рост зерен при нагревании. Увеличение содержания этих элементов более 0,15 % хотя и увеличивает прочность, но одновременно повышает склонность стали к хрупкому разрушению.

Для повышения хладостойкости и свариваемости строительных сталей применяют малоperlитные стали с низким содержанием углерода, микролегированные сильными карбидообразующими элементами. Кроме того, используют стали, легированные азотом в сочетании с различными сильными нитридообразующими элементами, в качестве которых чаще всего применяют ванадий, алюминий, ниобий и титан. Выделение азота из твердого раствора в виде нитридов уменьшает его охрупчивающее действие. Это увеличивает прочность стали и, способствуя измельчению зерна, не ухудшает ее хладостойкости.

К сталям этой группы относятся стали марок 09Г2, 09Г2С, 09Г2СД, 16Г2АФ, 14Г2АФ, 14Г2САФ и др. Из-за дефицитности никеля его применение в сталях этого типа ограничено. Стали типа 14Г2АФ, 16Г2АФ и их варианты 14Г2САФ, 16Г2САФ широко используются в нормализованном состоянии для изготовления газопроводных труб диаметром 1020–1420 мм. Их прочность $\sigma_b = 560\text{--}600$ МПа, а ударная вязкость КСЧ при -60°C (213 К) в случае снижения содержания серы и фосфора до 0,01 % составляет ≈ 60 Дж/см².

Механические свойства при 293 К, а также значения ударной вязкости при 233 и 203 К листового проката толщиной 10–25 мм из двух марок стали этой группы приведены в табл. 26.1.

Хром несколько повышает прочность стали и при содержании до 1 % увеличивает ее вязкость. Увеличение концентрации хрома более 1,5 % приводит к повышению порога хладноломкости.

Механические свойства низколегированных свариваемых сталей марок 09Г2С, 14Г2АФ (лист толщиной до 20 мм)

Марка стали	Термообработка	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	КСУ, Дж/см ² , при температуре, °С		
					20	-40	-70
09Г2С	Состояние поставки	500	350	21	60	40	30
14Г2САФ	Нормализация при 930 °С	640	490	25	100	80	60
	Закалка – отпуск	590	410	32	200	140	120

Прочность стали может быть повышена при легировании медью за счет упрочнения твердого раствора, дополнительного измельчения зерна, а при более высоких концентрациях (до 0,8 %) – за счет дисперсионного упрочнения. Одновременно может быть снижена критическая температура хрупкости. Однако стали с медью пока не получили широкого распространения из-за опасности возникновения красноломкости.

Из всех легирующих элементов никель в наибольшей степени понижает хладноломкость стали. Никель и железо полностью растворимы друг в друге, имеют близкое строение кристаллических решеток. Никель не является карбидообразующим элементом, он находится в твердом растворе в феррите или аустените. Никель упрочняет феррит и одновременно увеличивает его вязкость. Никель увеличивает прокаливаемость стали, измельчает зерно, а также снижает концентрацию примесей на дислокациях и уменьшает блокирование дислокаций примесными атомами внедрения.

На рис. 26.2 приведена зависимость критической температуры хрупкости от содержания никеля в стали. Введение 1 % Ni снижает порог хладноломкости примерно на 20 К.

Введение молибдена до 0,5 % существенно снижает порог хладноломкости. Молибден оказывает сдерживающее влияние на диффузионную подвижность фосфора и уменьшает отпускную хрупкость. Действие никеля на хладноломкость особенно эффективно в сочетании с молибденом.

Резко отрицательное действие на хладноломкость оказывают фосфор, сера, растворенные газы: кислород, азот, водород.

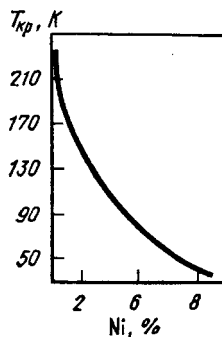


Рис. 26.2 Влияние содержания никеля на критическую температуру хрупкости низкоуглеродистой стали

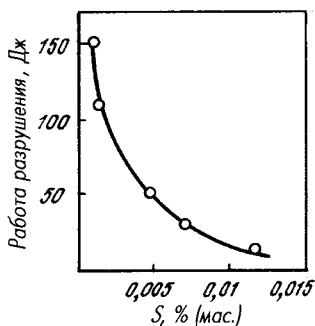


Рис. 26.3. Влияние содержания серы на работу удара поперечных образцов Шарпи из микролегированной мелкозернистой стали

С увеличением содержания серы растет количество сульфидных включений, играющих роль концентраторов напряжений. Так, увеличение содержания серы в литой стали 25Л от 0,02 до 0,05 % более чем в два раза снижает ударную вязкость при 233 К. Повышение содержания серы на 0,01 % увеличивает

порог хладноломкости примерно на 15 К.

Снижение содержания серы позволяет повысить ударную вязкость листов в направлении, перпендикулярном прокатке (рис. 26.3). Благодаря этому снижается анизотропия вязкости. При содержании серы менее 0,003 % в структуре с трудом (лишь металлографически) распознаются включения сульфидов марганца вытянутой формы.

Охрупчивающее влияние фосфора сказывается в обогащении им межзеренных границ благодаря сильной ликвации, а также благодаря образованию концентраторов напряжений – фосфидной эвтектики. При увеличении содержания углерода охрупчивающее влияние фосфора возрастает. Повышение содержания фосфора на 0,01 % для литой стали 35Л увеличивает критическую температуру хрупкости примерно на 20 К. Вредное влияние фосфора может быть существенно подавлено за счет легирования молибденом.

Кроме адсорбции вредных примесей серы и фосфора на границах зерен и, как следствие, зернограничного охрупчивания, возможна их сегрегация на межфазных границах «карбид – матрица». В результате развивается мелкоячеечное разрушение с низкой локальной пластичностью и энергоемкостью. Сегрегация серы и фосфора на внутризеренных поверхностях раздела ослабляет когезионную прочность субграниц, что также способствует хрупкому разрушению. Это подтверждается появлением в изломе участков квазискола, обогащенных серой и фосфором, толщиной несколько атомных слоев.

Глубокая десульфурация и дефосфорация являются необходимыми условиями обеспечения высокой сопротивляемости хрупкому разрушению.

Отрицательное влияние вредных примесей уменьшается при введении редкоземельных металлов, а также кальция и циркония. Добавки РЗМ оказывают положительное действие на хладостойкость и снижают отпускную хрупкость конструкционных

сталей. При этом РЗМ и ЦЗМ не входят в твердый раствор и не загрязняют границ зерен, а полностью переходят в неметаллические включения, связывая вредные примеси.

Контролируемая прокатка, являющаяся разновидностью термомеханической обработки, позволяет повысить вязкость металла. При контролируемой прокатке строго регламентируют степень обжата на последних стадиях деформации, проводимых при более низкой температуре. Эффект контролируемой прокатки возрастает при микролегировании стали ванадием и ниобием.

Сталь 09ХГ2НФБ в результате контролируемой прокатки с последующим регулируемым охлаждением в процессе прокатки на стане имеет преимущественно бейнитную структуру с небольшим количеством мелкозернистого феррита, упрочненного дисперсными частицами карбонитридных фаз V и Nb. При $\sigma_{0,2} \geq 700$ МПа и $\sigma_b \geq 900$ МПа ее $\delta_5 = 20,5$ %; при -60 °С ударная вязкость КСЧ = 104 Дж/см², а критическая температура хрупкости $T_{50} = -100$ °С. Сталь хорошо сваривается и может быть использована в сварных конструкциях ответственного назначения в строительстве и машиностроении.

Для кузовов грузовых автомобилей, работающих в условиях Крайнего Севера, применяют низкоуглеродистую свариваемую сталь 03Г4АФ, после закалки и отпуска имеющую механические свойства и хладостойкость на уровне обычно применяемой более дорогой молибденовой стали 14Х2ГМ. Высокая способность стали 03Г4АФ к деформационному упрочнению способствует достижению более высокой износостойкости по сравнению со сталью 14Х2ГМ.

Для магистральных трубопроводов северного исполнения в США и Канаде применяют высокопрочные свариваемые Mn–Mo–Nb стали с микроструктурой игольчатого феррита, содержащие 1,6–2,2 % Mn, 0,25–0,4 % Mo, 0,04–0,10 % Nb. Упрочнение выделениями Nb(C, N) происходит при ее охлаждении после прокатки и в процессе старения горячекатаной стали при температуре 575–650 °С.

Трубы фирмы «Италсидер» такого состава со структурой игольчатого феррита при толщине стенки 20 мм имеют порог хладноломкости $T_{50} = -50$ °С при $\sigma_b = 650$ МПа и $\sigma_{0,2} = 540$ МПа.

Для холодной штамповки автомобильного листа и магистральных трубопроводов может быть использован новый класс сталей – двухфазные ферритно-мартенситные стали, полученные при охлаждении из межкритического интервала температур.

В ряде стран применяют к этим, по сути, композиционным материалам термин «стали с дуальной структурой». Эти стали представляют собой преимущественно низколегированные малоуглеродистые композиции с микродобавками Ti, V или Nb, в которых упрочняющая фаза (мартенсит или мартенситно-бейнитная смесь) присутствует в ферритной матрице в количестве, как пра-

вило, менее 30 %. Стали характеризуются низкими значениями предела текучести ($\sigma_{0,2}/\sigma_v$ составляет 0,4–0,5), высокими скоростями деформационного упрочнения и малой величиной эффекта Баушингера. Высокая скорость деформационного упрочнения способствует увеличению поглощаемой энергии при распространении трещины, т. е. повышению вязкости стали. Благодаря хорошей штампуемости и свариваемости их применяют для холодной листовой и объемной штамповки автомобильных деталей.

Для железнодорожных мостов северного исполнения применяют сталь 12Г2МФТ взамен стали 10ХСНД. Прокат из стали 12Г2МФТ толщиной до 40 мм характеризуется не только более высокой прочностью, но и более высокими характеристиками вязкости разрушения в широком температурном диапазоне.

Особую сложность представляет повышение хладостойкости литых сталей. Литая сталь отличается от деформированной наличием дефектов в виде раковин и трещин. Литые стали имеют крупное первичное зерно, и его измельчение представляет сложную задачу. Термическая обработка по обычным режимам полностью не устраняет структурные особенности литого металла. Для уменьшения химической неоднородности стали целесообразно перед окончательной термической обработкой проводить высокотемпературную гомогенизацию с последующим охлаждением на воздухе. Однако проведение таких операций не всегда возможно. Массивные литые детали в ряде случаев сложно подвергать даже улучшению, их термическая обработка обычно ограничивается нормализацией.

На границах первичных зерен могут образовываться межкристаллитные пленки оксидов, сульфидов и нитридов, по которым хрупкие трещины распространяются легче, чем по основному металлу. В процессе обработки давлением пленочные выделения разрушаются, превращаясь в компактные частицы, в меньшей степени охрупчивающие металл.

Хладостойкость литых сталей может быть повышена при условии:

- создания равномерной мелкозернистой структуры, предотвращающей образование пиков локальных напряжений;
- уменьшения количества и размеров неметаллических включений и перлитной составляющей, а также их глобуляризации;
- уменьшения количества вредных примесей, способных образовывать сегрегации на структурных неоднородностях.

Наиболее перспективным способом измельчения зерна в литых сталях, как и в деформированных, является микролегирование такими карбидообразующими элементами, как V, Ti, Nb, Zr. Эти элементы образуют в стали либо дисперсные карбиды, либо

карбонитриды. При этом вид карбида или карбонитрида будет зависеть от количества карбидообразующего элемента, содержания углерода и азота в стали. Важным моментом является также растворимость карбидов и карбонитридов в аустените. Растворимость карбидов значительно больше, чем нитридов.

Для литых сталей наиболее целесообразно легирование ванадием. При температуре нормализации карбонитриды ванадия, в отличие от Nb(C, N) и Ti(C, N), полностью растворяются в аустените, обеспечивая как измельчение зерна, так и дисперсионное твердение.

Наиболее эффективное воздействие карбонитридов на свойства стали достигается при сочетании двух механизмов упрочнения. Во-первых, в раствор при температуре аустенитизации должно переходить достаточное для последующего упрочнения количество карбонитридообразующего элемента. Во-вторых, нерастворенным должно оставаться некоторое количество фазы, необходимое для создания эффективных "барьеров", тормозящих рост зерен при нагреве.

В связи с этим для получения мелкозернистой стали наиболее эффективно легирование двумя карбо- или нитридообразующими элементами, у которых температуры перехода соответствующих фаз в твердый раствор различны. Такими элементами в литых сталях могут быть V и Al. При обычных температурах нормализации литых сталей (около 950 °C) карбонитриды ванадия растворяются в аустените с последующим дисперсионным твердением. Нитрид алюминия растворяется в аустените при значительно более высоких температурах, чем карбонитрид ванадия, что эффективнее сдерживает рост зерна.

При совместном использовании ванадия и алюминия карбонитриды или карбиды ванадия обеспечивают упрочнение по механизму дисперсионного твердения, а нитриды алюминия способствуют измельчению аустенитного зерна и препятствуют его росту при нагреве.

Дополнительное введение вместе с ванадием и алюминием титана может дать положительный эффект в результате образования нитридов алюминия при более низких температурах и предотвращения выделения пленочных нитридов алюминия.

Представляется целесообразным также использование для микролегирования комбинации ванадий – ниобий, так как температуры растворения их карбонитридов в аустените различаются.

Вместе с тем нежелательно совместное микролегирование ниобием и алюминием. В этом случае эффект снижается вследствие близкой температуры и одинаковой кинетики растворения нитридов этих элементов.

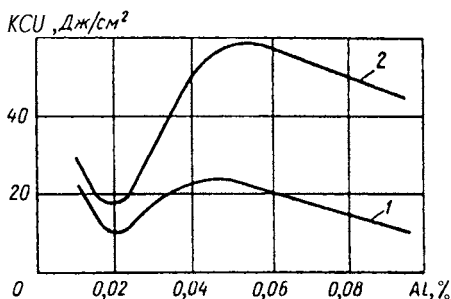


Рис. 26.4. Влияние содержания алюминия на ударную вязкость стали 12ХГФЛ:

1 — без обработки ЩЗМ; 2 — с обработкой ЩЗМ

Для повышения хладостойкости стали важно не только снижение абсолютно-го содержания вредных примесей, но и уменьшение их

отрицательного влияния. Эффективным технологическим приемом, позволяющим существенно повысить хладостойкость литых сталей, является обработка их комплексными лигатурами, содержащими щелочноземельные металлы (ЩЗМ). Однако десульфуряющая и модифицирующая способность подобных лигатур в значительной мере определяется степенью раскисления стали. Это объясняется тем, что ЩЗМ обладают высоким сродством как к кислороду, так и к сере, и в случае низкого содержания алюминия в стали они в основном расходуются на раскисление. С увеличением концентрации алюминия содержание несвязанного кислорода в стали уменьшается и, следовательно, вероятность взаимодействия ЩЗМ с серой возрастает.

При концентрации остаточного алюминия в стали менее 0,03 % наблюдается снижение ударной вязкости, связанное с наличием в структуре металла пленок сульфидных эвтектик, располагающихся по границам зерен. В этом случае обработка стали лигатурой, содержащей ЩЗМ, малоэффективна в связи с тем, что ее основная часть расходуеться на раскисление, а загрязненность стали пленочными сульфидами практически не изменяется (рис. 26.4).

При концентрации алюминия более 0,03 % ЩЗМ активно участвуют в формировании окисульфидных глобулярных включений. При этом распределение неметаллических включений в объеме металла приобретает более равномерный характер, а общий индекс загрязненности стали снижается на 25–30 %. Существенно уменьшаются размеры включений (их характерный размер в стали, не обработанной и обработанной лигатурой, $d = 3,75\text{--}8,75$ мкм и $1,25\text{--}6,25$ мкм соответственно).

Снижение загрязненности стали неметаллическими включениями и их благоприятная морфология обусловлены окончательным раскислением металла оптимальным количеством алюминия и комплексной лигатурой, содержащей ЩЗМ. При этом вследствие того, что сульфиды кальция и сульфиды марганца образуют

Рис. 26.5. Зависимость параметра трещиностойкости K_c от предела текучести $\sigma_{0,2}$ литых сталей:

○ – K_c ; ● – $K_c = K_{Ic}$; I – вязкое; II – вязко-хрупкое разрушение; III – хрупкое разрушение

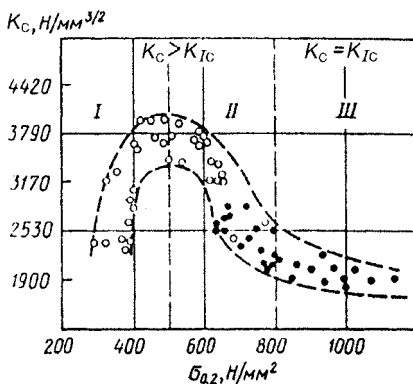
непрерывный ряд твердых растворов с высокой температурой плавления, происходит выделение комплексных сульфидов на более ранней стадии кристаллизации стали. Комплексные сульфидные включения, содержащие CaS, хорошо ассимилируются продуктами раскисления. В связи с этим в стали, раскисненной алюминием и ЩЗМ, выделяющаяся оксидная фаза оказывается в сульфидной оболочке. В этом случае оксидные сегрегации Al_2O_3 остроугольной формы превращаются в глобулярные, равномерно распределенные в объеме металла частицы, что существенно уменьшает их отрицательное влияние как концентраторов напряжений.

Несмотря на существенные структурные различия литых сталей, наблюдается единая зависимость (рис. 26.5) их параметра трещиностойкости K_c от $\sigma_{0,2}$ при различных видах разрушения: хрупком, квазихрупком и вязком. Для построения зависимости $K_c = f(\sigma_{0,2})$ литые стали с различным уровнем прочности испытывали на статическую трещиностойкость по стандартной методике на машине "Инстрон-1255". Испытаниям подвергали стандартные образцы толщиной 25 мм. По результатам испытаний на внецентренное растяжение при температурах от +20 до -70 °С рассчитывали параметры трещиностойкости K_c , а при выполнении условий корректности – K_{Ic} ; полученную зависимость $K_c = f(\sigma_{0,2})$ использовали для анализа сталей, вошедших в ГОСТ 21357-87.

Диаграмму трещиностойкости сталей условно можно разделить на три участка (рис. 26.5): I – $\sigma_{0,2} < 500$ Н/мм²; II – $\sigma_{0,2} = 500-800$ Н/мм²; III – $\sigma_{0,2} > 800$ Н/мм².

На первом участке с повышением прочности литой стали трещиностойкость растет. К этой группе сталей относятся в основном низкоуглеродистые экономнолегированные стали со структурой, состоящей из смеси феррита и перлита, и имеющие вязкий характер разрушения: 20ГЛ, 20ФТЛ, 20ХГСФЛ, 12ХГФЛ, 08Г2ДНФЛ, 30ГЛ и 35ХМФЛ. Основным путем повышения трещиностойкости этих сталей является увеличение их уровня прочности.

На втором участке диаграммы трещиностойкость с повышением прочности снижается, что связано с переходом от вязкого к



хрупкому характеру разрушения. К *II* группе в основном относятся среднеуглеродистые, более легированные стали 35ХМЛ, 14Х2ГМРЛ, 25ХН2МЛ, 27ХН2МФЛ, 30ХГ2СТЛ, 27ХГСНМДТЛ, 30ХЛ, 35ХМФЛ. Эти стали после закалки и высокого отпуска имеют структуру, состоящую из смеси сорбита и бейнита или из сорбита.

На третьем участке трещиностойкость сталей резко снижается, что связано с заметным снижением пластичности и определяется критическими значениями коэффициента напряжений, которые имеют тенденцию к стабилизации. К *III* группе сталей относятся износостойкие стали с хрупким характером разрушения, а именно, стали 27ХГСНМДТЛ и 30ХГ2СТЛ, после закалки и низкого отпуска имеющие структуру отпущенного мартенсита.

Основным путем повышения трещиностойкости сталей *II* и *III* групп является повышение пластичности при сохранении заданного уровня прочности. Основными методами повышения пластичности этих сталей являются: оптимизация их химического состава, совершенствование процессов конечного раскисления, снижение содержания вредных примесей, модифицирование комплексными лигатурами с ЦЗМ и РЗМ, выбор рационального режима термической обработки, измельчение зерна за счет микролегирования.

Таким образом, оптимальными для получения максимальной трещиностойкости и хладостойкости являются стали, имеющие предел текучести от 300–400 МПа, так как они обладают рациональным сечением характеристик прочности и пластичности. Стали с пределом текучести меньше 300 МПа не могут быть использованы в качестве хладостойких в связи с низкими характеристиками прочности. Стали с пределом текучести более 800 МПа обладают низкой хладостойкостью вследствие пониженной пластичности. Эти стали в условиях низких климатических температур могут быть использованы лишь в качестве износостойких.

26.3. СТАЛИ КРИОГЕННОЙ ТЕХНИКИ

Сфера применения криогенной техники непрерывно расширяется. Криогенная техника применяется как в традиционных отраслях промышленности (металлургия, химия), так и в сравнительно новых (ракетостроение, энергетика, управление термоядерными процессами, освоение космоса, физика высоких энергий). В последние десятилетия появились такие специальные отрасли знания, как криобиология, криомедицина, криоэнергетика и др.

Дальнейшее развитие криогенной техники обусловлено созданием материалов, пригодных для работы при низких температу-

рах. В настоящее время и в ближайшем будущем сталь остается основным материалом для изготовления механизмов, машин и конструкций, работающих в этих условиях. Стали для криогенной техники должны обеспечивать необходимую прочность в сочетании с высокой вязкостью и пластичностью, обладать малой чувствительностью к концентрации напряжений и низкой склонностью к хрупкому разрушению. Учитывая технологию изготовления изделий, работающих при низких температурах, такие стали должны обладать хорошей свариваемостью. Важной характеристикой сталей является их высокая коррозионная стойкость.

Стабильные аустенитные стали

Широкое распространение в технике низких температур получили хромоникелевые аустенитные стали, содержащие 17–25 % хрома и 8–25 % никеля. Благодаря сохранению высокой пластичности и вязкости в широком температурном диапазоне, коррозионной стойкости в сочетании с хорошими технологическими свойствами они в настоящее время являются наиболее распространенными конструкционными материалами криогенной техники.

Хромоникелевые аустенитные стали применяются для изготовления сварных элементов аппаратов, емкостей, трубопроводов (обечаек, днищ, патрубков, фланцев), деталей арматуры (штоков, клапанов, седел) и т. д. Рекомендуемая температура эксплуатации сварных соединений 4–870 К без ограничения давления.

К недостаткам этой группы сталей относятся низкая прочность при комнатной температуре, особенно по пределу текучести (около 250 МПа), а также сравнительно высокая стоимость, обусловленная высоким содержанием дорогого никеля. В последние годы наблюдается тенденция к использованию в криогенной технике аустенитных сталей, в которых никель полностью или частично заменен марганцем.

В табл. 26.2 приведены средние значения механических свойств аустенитных сталей, обычно используемых в криогенной технике.

В зависимости от содержания основных легирующих элементов различают два типа хромоникелевых аустенитных сталей. Это метастабильные стали, претерпевающие заметное мартенситное превращение при охлаждении и деформации, содержащие 17–20 % Cr и 8–12 % Ni. Вторую группу образуют стабильные стали, содержащие 17–25 % Cr и 14–25 % Ni. В них мартенситное превращение подавлено и аустенитная структура сохраняется вплоть до самых низких температур.

**Средние значения механических свойств аустенитных сталей для
криогенной техники**

Система леги- рования	Марка стали	T, К	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	KCV, Дж/см ²
Cr–Ni	12X18H10T	293	660	280	65	360
		77	1520	450	36	300
		20	1550	510	37	280
Cr–Mn	03X13AG19	293	890	380	63	200
		77	1300	730	31	125
		20	1330	900	12	100
Cr–Ni–Mn	10X14Г14Н4Т	293	820	270	62	280
		77	1350	430	40	280
		20	1410	450	31	220
Cr–Ni–Mn	03X20H16AG6	293	780	410	52	160
		77	1550	900	48	100
		20	1930	1360	31	90
Cr–Ni–Mn	07X13H4AG20	293	760	370	69	150
		77	1290	680	50	110
		20	1700	1120	18	80

Высокая стоимость никеля привела к созданию сталей (марки 03X13AG19, 10X14Г14Н4Т), в которых никель полностью или частично заменен марганцем, также являющимся стабилизатором аустенита. В их состав дополнительно вводят азот, способствующий получению аустенитной структуры и дополнительному упрочнению (03X20H16AG6, 07X13H4AG20).

Азот, образуя твердый раствор внедрения, существенно меняет параметры кристаллической решетки аустенита и тем самым влияет на характеристики прочности.

Растворимость азота в γ -железе при температуре 830 °С составляет всего лишь 0,027 %. Присутствие хрома и особенно марганца способствует увеличению растворимости азота в стали. Эффективность влияния азота как элемента внедрения, блокирующего движение дислокаций и повышающего предел текучести, с понижением температуры возрастает. Повышая стабильность аустенита, азот препятствует образованию δ -феррита при высоких температурах.

Введение азота в хромоникельмарганцевые стали позволяет более чем в полтора раза поднять уровень предела текучести при комнатной температуре. С понижением температуры эффективность влияния азота как элемента внедрения, блокирующего движение дислокаций, на величину предела текучести еще более возрастает. Хром, никель и марганец как элементы замещения

оказывают меньшее влияние на прочностные свойства, их роль определяется необходимостью обеспечения заданной аустенитной структуры.

К недостаткам азота как легирующего элемента относятся его склонность к ликвации при кристаллизации стального слитка и некоторое осложнение процессов сварки. Присутствие азота в стали требует определенного ограничения погонной энергии во избежание выпадения карбонитридов по границам зерен, что может приводить к снижению пластичности и вязкости сварного шва и повышению чувствительности к концентраторам напряжений.

В свариваемых сталях с азотом необходимо более строго ограничивать концентрацию углерода. Содержание углерода должно приближаться к пределу его растворимости в аустените, составляя не более 0,03–0,04 %. Получение низкой концентрации углерода в стали создает определенные трудности при выплавке.

С целью исследования закономерностей влияния состава на свойства стабильных аустенитных хромоникельмарганцевых сталей с азотом проведена серия плавок с использованием методов планирования эксперимента и математико-статистической обработкой экспериментальных данных. Пределы варьирования основных легирующих элементов охватывали практически весь спектр аустенитных сталей, используемых в криогенной технике.

За основу приняты малоуглеродистые ($< 0,04\%$ C), коррозионностойкие ($> 13\%$ Cr), никельсодержащие ($> 10\%$ Ni) стали, дополнительно легированные молибденом (от 0 до 2,5 %), марганцем (от 0 до 10 %) и азотом (от 0,15 до 0,45 %). Металл опытных плавок ковали при температуре 1000–1200 °C на прутки диаметром 15 мм и подвергали аустенитизации при 1050 °C с охлаждением в воде.

Анализ уравнений регрессии позволил предложить состав стабильной аустенитной стали для работы при температуре до 4 К.

Состав стали выбирали с учетом следующих ограничений:

- 1) немагнитная аустенитная структура должна быть устойчивой в диапазоне температур до 4 К;
- 2) прочностные характеристики при комнатной температуре должны быть не ниже 500 МПа для предела текучести и 850 МПа для временного сопротивления;
- 3) прочность при температурах 20 и 4 К должна быть выше 1200 и 1800 МПа для предела текучести и временного сопротивления соответственно;
- 4) относительное удлинение при температуре 4 К должна составлять не менее 20 %, а ударная вязкость на образцах Шарпи – 80 Дж/см;

5) материал должен обладать высокой коррозионной стойкостью в воздушной среде при изменяющихся температурных условиях работы, быть технологичным и хорошо свариваться.

Решение этой многофакторной задачи проводили с использованием графических интерпретаций уравнений регрессии в виде проекций поверхности отклика на оси с координатами никель – марганец для трех рассматриваемых характеристик при минимальном и максимальном содержании хрома (рис. 26.6, а–в). На рис. 26.6, г показана область составов, отвечающих заданным требованиям.

Для сталей с максимальной концентрацией хрома диапазон легирования никелем и марганцем, позволяющий получить необходимые характеристики, более широк, чем для сталей с минимальной

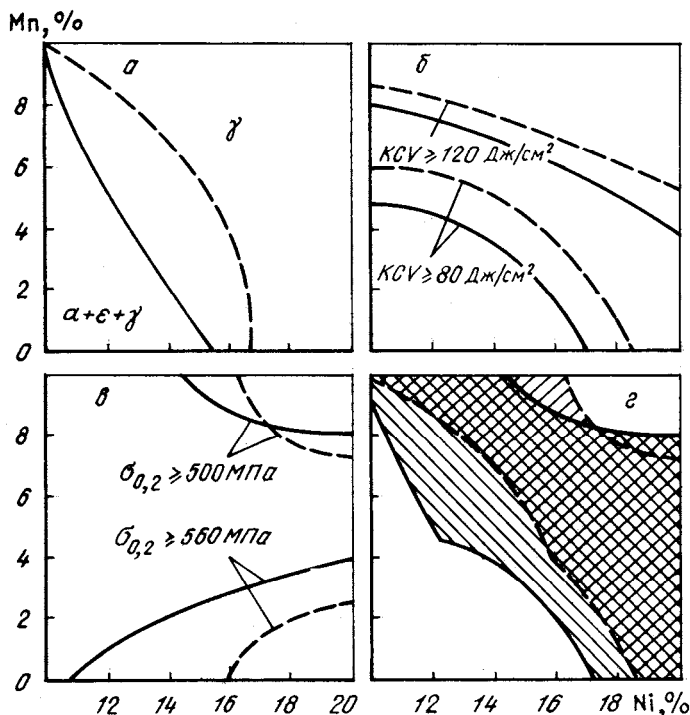


Рис. 26.6. Оптимизация содержания марганца, никеля и хрома для стабильных аустенитных сталей с 0,4 % N и 2 % Mo:

а – структурная диаграмма после растяжения при температуре 77 К; б – ударная вязкость KCV при температуре 4 К; в – предел текучести при температуре 293 К; г – область составов с требуемыми свойствами; сплошные линии – стали с 12 % Cr, пунктирные линии – с 17 % Cr

концентрацией хрома. Более целесообразно использовать стали, относящиеся к центральной области оптимальных составов, расчеты для которых характеризуются наибольшей достоверностью. В качестве одного из возможных составов была предложена сталь типа 04X21H16AG8M2ФД. Для проверки свойств стали, полученной путем анализа уравнений регрессии, были выплавлены две плавки (1 и 2). Плавка № 1 содержала, %: 0,04 С, 22 Cr, 16,5 Ni, 9 Mn, 0,41 N, 0,004 S, 0,008 P, 0,15 V и 0,8 Cu; плавка № 2 – дополнительно 2 % Mo. Дополнительное легирование молибденом повысило стойкость против точечной коррозии. Благоприятное влияние молибдена объясняется подавлением им действия марганцевосодержащих сульфидов типа MnS и $(Mn_xFe_yCr)S$. Из табл. 26.3 следует, что испытания образцов из выплавленных сталей показали хорошее совпадение прогнозируемых и расчетных характеристик.

Аустенитные хромоникелевые стали такого типа с азотом, обладая почти вдвое более высокой прочностью по сравнению с обычными хромоникелевыми сталями, перспективны для изготовления высоконагруженных деталей машин и конструкций криогенной техники. Они технологичны, хорошо свариваются, коррозионностойки, характеризуются высоким показателем вязкости и пластичности вплоть до температур жидкого гелия. Стали этой системы легирования сохраняют высокую стабильность аустенитной структуры в криогенных условиях.

Стабильноаустенитные стали высокой прочности находят применение при изготовлении сверхпроводящих магнитов, установок термоядерного синтеза, криогенных оболочек сверхпроводящих устройств, установок для специальных физических экспериментов и т. д.

Т а б л и ц а 26.3

Механические свойства стали 04X21H16AG8M2ФД

Номер плавки	$T_{исп}$, К	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ_5 , %	KCV, Дж/см ²
1	293	500/512	860/878	55/45	360/294
2		500/510	890/883	54/49	390/302
1	77	1180/1195	1995/1962	24/22	110/124
2		1205/1164	200/1980	24/23	160/120

П р и м е ч а н и е. В числителе приведены фактические, в знаменателе – расчетные данные.

Т а б л и ц а 26.4

Механические свойства и магнитная проницаемость Fe–Mn–Cr–Al сплавов

Сплав	T, К	Механические свойства (не менее)				Магнитная проницаемость в полях напряженностью (кА/м)		
		σ_a , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ_5 , %	KCV, Дж/см ²	40	300	900
120Г25Х5Ю7	293	1030	800	43	165*	1,0035	1,0022	1,0019
	4,2	1900	1650	19	60	1,0065	1,0038	1,0020
105Г25Х5Ю5	293	1000	800	42	185	1,0030	1,0024	1,0021
	4,2	1850	1650	20	100	1,0038	1,0030	1,0021
* При 20 К.								

В криогенном энергомашиностроении и прецизионной технике требуются материалы, обладающие стабильной маломagnetной структурой, магнитная проницаемость которых не должна превышать порог маломagnetности ($\mu \leq 1,01$) в ходе длительной эксплуатации в магнитных полях различной напряженности. Классические хромоникелевые аустенитные стали непригодны для этих целей: их температурные зависимости очень сложны, а величина магнитной проницаемости в зависимости от содержания никеля, напряженности магнитного поля и температуры может изменяться в пределах 1,008–2,150.

Для такого типа оборудования было рекомендовано использовать стабильные высокоуглеродистые стали системы Mn–Cr–Al. Этим условиям соответствуют высокоуглеродистые стали типа 120Г25Х5Ю7 и 105Г25Х5Ю5, механические свойства и магнитная проницаемость приведены в табл. 26.4.

Метастабильные аустенитные стали

Существует целый ряд деталей и узлов криогенной техники, к металлу которых не предъявляются требования по стабильности аустенитной структуры и магнитной проницаемости в процессе эксплуатации. К ним относятся емкости для хранения и транспортировки сжиженных газов, перспективные проекты топливных баков автомобилей, работающих на сжиженном природном газе, а также топливных баков авиакосмической техники. Основными характеристиками металла для их изготовления является высокая удельная прочность и технологичность.

Традиционно такие сосуды изготавливаются из аустенитной стали 12Х18Н10Т, однако удельная прочность стали невысока, что долгое время сдерживало широкое распространение сжиженного природного газа топлива. Необходимой прочностью в сочетании с высоким комплексом пластических и вязких свойств при низких температурах могут обладать Cr–Ni–Mn метастабильные аустенитные стали, дополнительно легированные ванадием и азотом.

Исследование влияния легирующих элементов на механические свойства проводили на опытных плавках, прокатанных на лист 14 мм. За основу была принята низкоуглеродистая Cr–Ni–Mn сталь, дополнительно легированная ванадием и азотом. Термообработка состояла из аустенизации при 1050 °С с охлаждением в воде и последующим старением при 690 °С в течение 25 ч.

Совместное легирование стали азотом и ванадием с последующим дисперсионным твердением дает возможность повысить уровень предела текучести при комнатной температуре. Высокие характеристики относительного удлинения и ударной вязкости при криогенных температурах могут быть сохранены благодаря деформационному мартенситному превращению.

Критерием интенсивности фазовых превращений служит средняя скорость образования α -мартенсита при равномерной деформации статическим растяжением в заданных температурных условиях. Критерий $M = \alpha/\delta$ представляет собой отношение α – количества мартенсита, образовавшегося в зоне равномерной деформации образца при данной температуре, к δ – относительному удлинению при той же температуре. Такой критерий наиболее полно связывает кинетику фазовых превращений с механическими свойствами метастабильных аустенитных сталей.

На рис. 26.7 приведена зависимость прочности и ударной вязкости на образцах Шарпи от степени нестабильности аустенита при температурах 293, 77 и 20 К. Максимальными значениями ударной вязкости обладают стали, характеризующиеся критерием интенсивности фазовых превращений около 1,2 и 1,8 при температурах 77 и 20 К соответственно. Отклонение от этих оптимальных значений в сторону как стабилизации, так и дестабилизации твердого раствора приводит к снижению ударной вязкости. Причем, если при 77 К $M < 1,2$ и при 20 К $M < 1,8$, то шейка не успевает упрочниться настолько, чтобы перестать быть самым слабым местом образца. При значениях M при 77 К $M > 1,2$ и при 20 К $M > 1,8$ происходит слишком интенсивный ход мартенситного

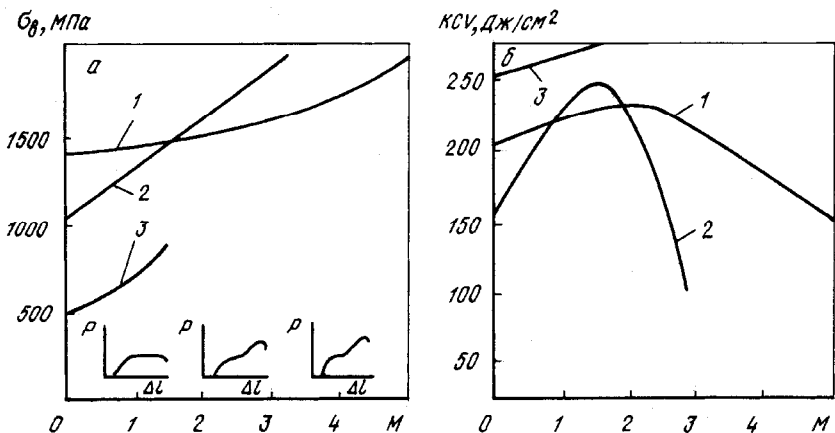


Рис. 26.7. Зависимость временного сопротивления (а) и ударной вязкости (б) от степени нестабильности аустенита в метастабильных сталях

1 – 20 К; 2 – 77 К; 3 – 293 К

превращения, что может привести к преждевременному разрушению по мартенситной структуре, которая обладает меньшей пластичностью.

Этим значениям критерия M отвечает условие $[V]/[N + C] = 3,1$, при соблюдении которого происходит наиболее полное связывание азота, углерода и ванадия в карбонитрид $V(C, N)$.

В процессе старения одновременно протекают два противоположных процесса: разупрочнение твердого раствора в результате выведения из матрицы упрочняющего элемента – азота с одновременным повышением прочности материала за счет выделения карбонитридных фаз $V(C, N)$. Однако упрочняющее влияние карбонитридной фазы существенно выше, чем разупрочняющее влияние выведения азота из твердого раствора. В результате этого временное сопротивление и особенно предел текучести стали после старения возрастают. На рис. 26.8 показано влияние отношения $[V]/[C + N]$ на механические свойства метастабильных аустенитных сталей на основе Cr–Ni–Mn с азотом и ванадием. Оптимальный состав метастабильной аустенитной стали, %, не более: 0,06 C, 14–16 Cr, 8,5–9,5 Ni, 7–9 Mn, 0,2–0,4 N, 1,0–1,5 V.

Из этой стали были изготовлены сосуды давления, механические свойства и натурные испытания которых показали значительно лучшие результаты по сравнению с сосудами из стали 12X18H10T (табл. 26.5).

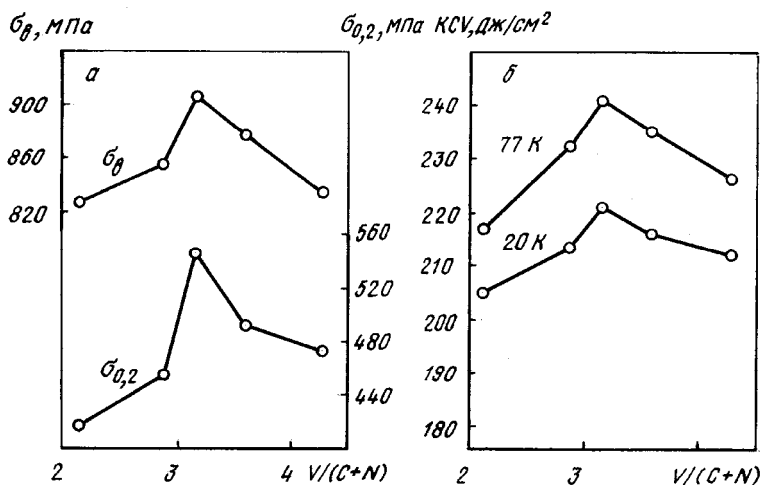


Рис. 26.8. Зависимость прочности (а) и ударной вязкости (б) Cr–Ni–Mn метастабильных аустенитных сталей с азотом и ванадием от отношения $[V]/[C + N]$ после аустенитизации 1050 °С и старения 690 °С, 25 ч

Сталь 06X15H9Г8АФ рекомендована в качестве материала для сосудов давления криогенного назначения.

Высокопрочные мартенситностареющие стали

Отличительной особенностью этой группы сталей является получение при закалке практически безуглеродистого легированного мартенсита и его последующее старение при температуре

Т а б л и ц а 26.5

Механические свойства и результаты испытаний сосудов внутренним давлением из сталей 12X18H10Т и 06X15H9Г8АФ

Сталь	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_5 , %		КСУ, Дж/см ²		Удельная прочность $\sigma_{0,2}/\gamma_g$	Давление разрушения, МПа	Напряжение в стенке в момент разрушения, МПа	Место разрушения
	При температуре, К									
	293	293	77	20	77	20				
12X18H10T	660	260	37	32	300	280	30	9,8–13,2	490–660	Зона термического влияния продольного шва
06X15H9Г8АФ	900	500	46	36	242	220	64	18,0–21,0	1038–1240	Кольцевой шов

около 500 °С, сопровождающееся выделением интерметаллидных фаз. Это обеспечивает сочетание высоких прочностных свойств с достаточной пластичностью и вязкостью. Опасность хрупких разрушений при низких температурах в отличие от других высокопрочных сталей уменьшается благодаря присутствию никеля и низкому содержанию углерода (не более 0,03 %). Высокая концентрация легирующих элементов предотвращает образование немартенситных продуктов превращения аустенита независимо от скорости охлаждения при закалке.

Для изготовления деталей криогенной техники в России применяются мартенситностареющие стали 03Х9К14Н6МЗД (ЭП 921) и 03Х14К14Н4МЗ (ЭП 767) следующего состава, %:

	C	Cr	Ni	Co	Mo	Cu	Ti	V
ЭП 921	<0,03	8,5–9,5	6,0–7,0	13,0–14,0	3,0–4,0	1,0–1,5	–	–
ЭП 767	<0,03	13,5–15,0	3,8–4,8	13,0–14,5	2,3–3,0	–	0,15–0,20	0,10–0,15

Сталь 03Х9К14Н6МЗД имеет более однородную мартенситную структуру, а сталь 03Х14Ю4Н4МЗ является сталью переходного класса и содержит до 20–30 % остаточного аустенита.

Введение кобальта несколько снижает критическую точку мартенситного превращения. Влияние кобальта на механические свойства мартенситностареющих сталей обусловлено участием в процессе старения за счет образования сложных соединений Со–Ni–Mo–Ti, когерентно связанных с металлической матрицей. Кобальт, как и никель, уменьшает растворимость молибдена в α-железе, подавляет образование δ-феррита и способствует упрочнению при старении. Он задерживает процесс разупрочнения, уменьшая скорость коагуляции высокодисперсных фаз.

Механические свойства мартенситностареющих сталей при низких температурах приведены на рис. 26.9.

Сталь 03Х9К14Н6МЗД (ЭП 921) сочетает высокую прочность и твердость с удовлетворительными пластичностью и вязкостью при низких температурах. Некоторое снижение содержания хрома позволяет вводить элементы, способствующие улучшению комплекса свойств при низких температурах. В сталь введен никель (до 7 %), а для повышения коррозионной стойкости она дополнительно легирована медью.

Сталь ЭП 921 удовлетворительно деформируется в горячем состоянии. Рекомендуемый режим термообработки: первая закалка от температуры 860 °С в воде, вторая закалка от температуры 730 °С в воде, старение при 520 °С в течение 3 ч, охлаждение в воде. В закаленном состоянии сталь удовлетворительно обрабатывается резанием и сваривается с присадкой проволоки Св-03Х12Н9М2С.

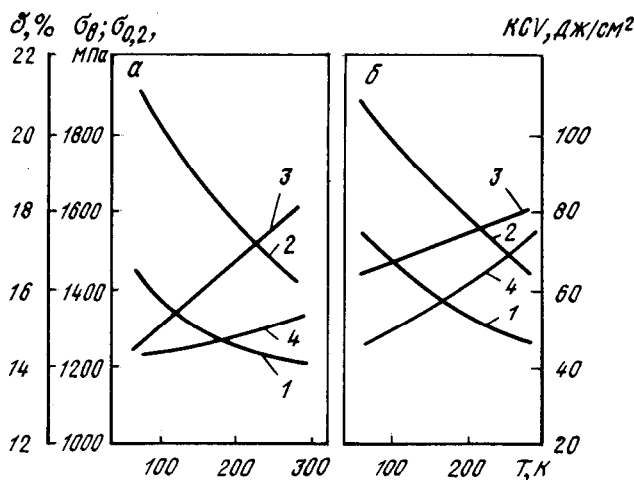


Рис. 26.9. Влияние температуры на механические свойства мартенситностарееющих сталей:

a – сталь 03X9K14H6M3Д (ЭП-921); *б* – сталь 03X14K14H4M3Т (ЭП-767);
1 – $\sigma_{0,2}$; 2 – σ_b ; 3 – δ ; 4 – KCV

Сталь ЭП 921 применяют для изготовления высоконагруженных деталей, в том числе таких деталей уплотнительных узлов арматуры, как седла клапанов, а также элементов турбодетандеров (валиков, подпятников, лопаток), где требуется сочетание, высокой твердости и эрозионной стойкости.

Высокий уровень свойств стали 03X14K14H4M3T (ЭП 767) определяется условиями формирования ее структуры.

Оптимальное сочетание прочности, пластичности и вязкости достигается при термической обработке, состоящей из закалки при 1050 °С, обработки холодом и старения при 520 °С в течение 6 ч. В результате такой термообработки механические свойства стали при комнатной температуре составляют (не менее): $\sigma_b = 1450$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1350$ МПа, $\delta = 15$ %, $KCV = 70$ Дж/см². Высокий уровень вязкости $KCV > 50$ Дж/см² при температуре 77 К сохраняется благодаря присутствию в структуре 20–30 % остаточного аустенита.

Уже на начальных этапах старения наблюдается интенсивное упрочнение. Это связано с процессами перераспределения легирующих элементов и природой упрочнения стареющего мартенсита, имеющего высокую плотность дефектов упаковки. Повышение температуры старения увеличивает диффузионную подвижность атомов и количество дисперсных частиц новой фазы. Старение при 520 °С в течение 6 ч приводит к наиболее эффективному уп-

рочнению. При этом ударная вязкость сохраняет высокие значения при температуре 77 К.

Сталь ЭП 767 обладает удовлетворительной свариваемостью. Сварка выполняется проволокой того же состава. Термообработанные сварные соединения при 293 К имеют σ_b не менее 1300 МПа при хорошей ударной вязкости. При 77 К вязкость металла шва снижается, но составляет не менее 30 Дж/см².

Сталь ЭП 767 выплавляется в обычных промышленных электропечах с последующим вакуумно-дуговым переплавом литых электродов не вызывает каких-либо технологических затруднений. Металл характеризуется хорошей технологической пластичностью. Ковка слитков на сортовой профиль и прокатка листа происходит удовлетворительно.

Сталь ЭП 767 широко используется в ракетно-космической технике для изготовления тонколистовых конструкций сложной конфигурации и деталей арматуры, работающих при температуре до 77 К (золотники, втулки, штоки, опоры, стаканы, клапаны, тарелки и др.).

Сталь и ее сварные соединения коррозионностойки в атмосферных условиях при повышенной температуре и относительной влажности 96–98 %.

Недостатками сталей ЭП 921 и ЭП 767 является повышенное содержание дорогого и дефицитного кобальта, а также ограничения нижнего предела применения температурой 77 К.

Современная авиакосмическая техника требует расширения диапазона применения высокопрочных сталей до температуры кипения жидкого водорода 20 К.

Использование математико-статистических методов главных компонент для обработки большого числа плавок позволило разработать новую высокопрочную мартенситностареющую коррозионностойкую экономно легированную кобальтом сталь 03X12H7K6M4B. Высокие прочностные и пластические свойства стали при температуре 20 К достигаются при содержании в структуре, наряду с легированным мартенситом и интерметаллидами, около 30 % остаточного аустенита. Оптимальный режим термической обработки стали: закалка от 1000 °С, обработка холодом при –70 °С, старение при температуре 520 °С в течение 5 ч.

Анализ регрессионных зависимостей показал, что наиболее высокий уровень вязкости при 20 К и высокие значения предела текучести и временного сопротивления при комнатной температуре наблюдаются для стали, имеющей средний состав, %: 0,03 С, 11 Cr, 5,5 Co, 7 Ni, 0,15 Nb.

После термической обработки сталь 03X12H7K6M4B обладает уникальным сочетанием свойств, позволяющим использовать ее в

широком температурном диапазоне 720–20 К. Сталь обладает удовлетворительной свариваемостью. Сварка выполняется проволокой того же состава. Механические свойства сварных соединений подтвердили высокую надежность материала. Сталь 05X12Н7К6М4Б имеет следующие механические свойства:

	290 К	20 К
σ_b , МПа	1300	1900
$\sigma_{0,2}$, МПа	1200	1700
δ_5 , %	15	11
KCV, Дж/см ²	40	30

Сталь рекомендована для изготовления емкостей высокого давления, для хранения и транспортировки жидкого водорода.

Литейные стали

Стальные отливки сравнительно редко применяют в криогенной технике. Однако существует ряд изделий, для которых их применение целесообразно. К ним относится запорно-регулирующая арматура для перекачки криогенных жидкостей. Изготовление корпусов вентилей из кованных, штампованных заготовок или проката путем механической обработки и сварки связано с большими трудозатратами. Применение литья позволяет уменьшить трудоемкость.

Помимо хладостойкости стали этого назначения должны иметь высокий комплекс литейных свойств, обеспечивать плотность и герметичность материала отливки. Они должны обладать высоким сопротивлением механической и термической усталости, выдерживая до 5000 циклов захлаживания – отогрева в диапазоне температур криопродукта и окружающей среды. По условиям эксплуатации корпус арматуры может испытывать как статические, так и динамические нагрузки. Статические нагрузки действуют на корпус при непрерывном прохождении криопродуктов под давлением. Кратковременные динамические нагрузки происходят на переходных режимах, а также в случае гидравлического удара, связанного с резким торможением потока жидкости при подходе к местным сопротивлениям.

Обычно применяемые хромоникелевые стали хорошо сопротивляются динамическим нагрузкам в криогенных условиях, но имеют низкую прочность при комнатной температуре. Кроме того, они не обеспечивают высокую герметичность изделий из-за высокой склонности к пористости и пленообразованию, дополнительно снижающим жидкотекучесть. Эти стали склонны к образованию развитой литой дендритной структуры, оказывающей отрицательное влияние на хладостойкость отливок.

Сопоставление характера разрушения литых аустенитных хромоникелевых и хромомарганцевых сталей с 10 % хрома и 25 % марганца показало в изломе хромоникелевых сталей выраженную дендритную структуру, в то время как хромомарганцевые стали сохранили вязкий характер разрушения вплоть до 4 К.

Более высокая растворимость газов в расплаве и твердом растворе хромомарганцевых сталей позволяет получить беспористую плотную структуру отливок.

Стали с высокой концентрацией марганца имеют более низкую температуру плавления, высокую жидкотекучесть и не образуют устойчивых оксидных плен. Азот, введенный для упрочнения в хромомарганцевые стали в пределах до 0,30 %, повышает жидкотекучесть и не влияет на кристаллизацию. Однако при концентрации более 0,35 % в стали, содержащей 17 % хрома и 17 % марганца, азот может выделяться в молекулярном виде, образуя раковины и поры. Снижению опасности образования пористости способствует введение ванадия.

Для исследования был принят следующий комплекс и интервалы варьирования элементов, %: 5–13 Cr, 20–28 Mn, 0–6 Ni, 0–1,5 V, 0–0,20 N. На постоянном уровне выдерживался углерод – 0,7 %, содержание вредных примесей серы и фосфора не превышало 0,030 %. Литые образцы для определения механических свойств подвергали аустенитизации при температуре 1050 °С с охлаждением в воде. С помощью специальной литейной пробы определяли жидкотекучесть, литейную усадку, степень поражения трещинами и объем усадочной раковины.

Выявлено, что наибольший прирост прочности достигается введением азота. Содержание азота до 0,2 % позволяет обеспечить значения предела текучести при комнатной температуре не менее 350–400 МПа. Легирование никелем повышает энергию образования дефектов упаковки и облегчает дислокационное скольжение, что снижает упрочняющее действие азота. Увеличение содержания марганца до 28 % усиливает упрочняющее влияние азота и нейтрализует разупрочняющее действие никеля.

Максимальные значения работы деформации и разрушения при криогенных температурах имеют стали, содержащие 13 % хрома и 28 % марганца, без дополнительного легирования никелем или с малой его концентрацией.

Введение ванадия совместно с азотом приводит к измельчению дендритной структуры, упрочнению сталей дисперсными частицами и снижению охрупчивающего влияния азота.

Оптимальное сочетание прочностных, пластических и вязких свойств, высоких литейных свойств и коррозионной стойкости

Т а б л и ц а 26.6

Механические свойства сталей и результаты испытаний литых корпусов внутренним давлением

Марка стали	Механические свойства						Давление в момент разрушения, МПа
	$T_{исп}, K$	σ, MPa	$\sigma_{0,2}, MPa$	$\delta_5, \%$	$\psi, \%$	$KCV, Дж/см^2$	
07X13Г28АНФЛ	293	600	300	77	62	140	360
	77	1160	660	42	28	90	410
	20	1190	815	23	17	80	—
12X18Н10ТЛ	293	575	220	66	56	115	80
	77	885	530	17	13	25	130
	20	900	610	8	6	20	—

обеспечивает сталь типа 07X13Г28АНФЛ, содержащая, %: С не более 0,7, 27–29 Мн, 12–14 Cr, 0,5–1,5 Ni, 0,1–0,2 V, 0,2–0,3 N. Механические свойства этой стали в сопоставлении с такими же характеристиками стали 12X18Н10Т приведены в табл. 26.6.

Литые корпуса вентилях из стали 07X13Г28АНФЛ имеют более высокие свойства и выдерживают более высокое внутреннее давление по сравнению с корпусами из литой стали 12X18Н10Т.

Разрушение корпусов из стали 07X13Г28АНФЛ происходило с образованием вязкого излома. Низкие свойства литой стали 12X18Н10ТЛ обусловлены разрушением сколом из-за наличия пленки и грубой литой структуры.

Сталь 07X13Г28АНФЛ хорошо сваривается без горячих и холодных трещин. Отношение прочности основного металла и прочности сварного соединения находится в пределах 0,95–0,98.

Исследование надежности криогенного оборудования

К числу проблем криогенного металловедения в последние годы прибавилось продление срока службы сложного низкотемпературного оборудования. Существующие ныне рекомендации по парковому ресурсу криосистем ограничивают срок их службы величиной в 100 тыс. часов. К настоящему времени этот ресурс полностью или в основном исчерпан большей частью крупных промышленных криосистем. Это ставит задачу перехода от паркового к индивидуальному подходу к определению надежности и долговечности криосистем, уточнению возможности продления их эксплуатации за расчетный ресурс. Такой подход требует исследований структурных изменений и свойств материалов в ходе эксплуатации конкретного агрегата, набора статистической информации о повреждениях и авариях. Однако решение этого вопроса наталки-

вается на ряд трудностей. К их числу относится отсутствие опыта эксплуатации криосистем за пределами рабочего срока службы, что не позволяет прогнозировать возможные опасности при их дальнейшей эксплуатации сравнительным методом. Решение вопроса инженерным методом – путем анализа изменений, произошедших в металле и конструкциях в ходе эксплуатации, – прямыми испытаниями и замерами зачастую оказывается невозможно из-за недоступности металла оборудования, защищенного сложной и крайне дорогостоящей изоляцией. Поэтому актуальными становятся исследования, направленные на разработку новых мобильных систем неразрушающего контроля, которые позволили бы провести анализ металла криосистем без повреждения изоляции через монтажные отверстия в сосудах, емкостях и трубопроводах с помощью гибких щупов, подобных применяемым в медицине.

Для разработки новых методов контроля требуется определить эксплуатационные факторы, которые влияют на снижение надежности и долговечности оборудования, и на основании полученной информации можно будет выбрать тот или иной физический принцип контроля.

В ходе исследований были выделены следующие факторы, приводящие к снижению безопасности эксплуатации криосистем:

- технологические и ремонтные межэксплуатационные разогревы, приводящие к структурным изменениям в аустенитных сталях;
- локальные пластические деформации металла, связанные с монтажными и ремонтными работами и нарушениями трассировок;
- воздействие на металл агрессивных коррозионных сред, приводящее к возникновению дефектов типа трещин по механизмам МКК и КР.

Именно коррозионные повреждения связанные как с термическим воздействием (МКК) так и с пластическими деформациями (стресс-коррозия) оказываются наиболее опасными для снижения надежности оборудования.

В табл. 26.7 приведены данные испытаний механических свойств стали 12Х18Н12Т после различных режимов провоцирующих нагревов, обеспечивающих наступление склонности к МКК. В том случае, когда интенсивность провоцирующего нагрева была ниже требуемого для МКК уровня (873 К, 3 ч) сталь сохранила высокие пластичность и вязкость до температур жидкого гелия ($\delta_{5 \text{ при } 4 \text{ К}} = 11 \%$, $KCV_{\text{при } 4 \text{ К}} = 100 \text{ Дж/см}^2$). Появление в металле трещин МКК охрупчивает сталь как при комнатной температуре, когда пластичность снижается до 3–6 % от 24 % при нагревах

Механические свойства плавок стали 12Х18Н12Т, поврежденных МКК

Режим провоцирующего нагрева		$T_{исп} = 293 \text{ К}$			$T_{исп} = 4,2 \text{ К}$		
$T, \text{ К}$	$\tau, \text{ ч}$	$\sigma_b, \text{ МПа}$	$\delta_5, \%$	$KCV, \text{ Дж/см}^2$	$\sigma_b, \text{ МПа}$	$\delta_5, \%$	$KCV, \text{ Дж/см}^2$
873	3	660	24	190	2150	11	100
	8	690	8	70	2100	2	0
923	5	700	6	50	1950	2	0
	8	700	4	30	1740	0	0
973	5	690	5	50	1710	1	0
	8	700	3	20	1670	0	0

до 873 К, 3 ч, так и при температуре жидкого гелия, когда материал разрушается хрупко – без остаточной деформации: $\delta_{5 \text{ при } 4 \text{ К}} = 0 \%$.

Существующие методы контроля, выявляющие подобные дефекты на стадии их роста, например акустическая эмиссия, могут оказаться не эффективными в условиях эксплуатации криосистем из-за ускоренного роста дефекта в материале при низких температурах. В данном случае требуется использование упреждающего метода, позволяющего выявить зоны, потенциально склонные к возникновению коррозионных трещин различных типов. Определение таких зон позволит разработать систему их дополнительного контроля, отмечать динамику изменений и предупредить появление опасного для эксплуатации дефекта, установить объем и сроки ремонта оборудования.

Причинами коррозионных повреждений аустенитных сталей криогенного назначения можно считать структурные изменения, приводящие к возникновению карбидных сеток по границам зерен при МКК и зон с высоким уровнем напряжения при коррозионном растрескивании. Карбидные ферромагнитные включения и зоны статического деформирования металла достаточно надежно выявляются методом магнитного анализа – по изменению магнитной проницаемости. Проведенные исследования позволили определить критерий, указывающий на наступление склонности материалов криосистем к коррозионным повреждениям $\mu_{кр}$. Этот критерий учитывает химический состав стали, напряженность магнитного поля и температуру исследования (от 293 до 4,2 К), степень пластической деформации материала и влияние температуры и времени межэксплуатационных технологических и ремонтных разогревов.

На основании этого может быть предложен метод магнитометрического контроля криосистем, определяющий зоны «повышенной опасности» и позволяющий регламентировать объемы и сроки ремонтных работ.

Из приведенных материалов и результатов исследований следует, что среди рассмотренных составов сталей криогенной техники нет универсальных, способных удовлетворить разнообразные требования конкретных ситуаций. Общей современной тенденцией является отход от использования сталей на хромоникелевой основе в сторону более сложной комплексной системы легирования с дополнительным введением марганца, азота, молибдена и микролегирующих элементов. Вместе с тем наблюдается рост числа используемых марок сталей с одновременной их дифференциацией по назначению.

Железоникелевые сплавы

Для изготовления некоторых узлов криогенных установок, размеры которых не должны меняться с изменением температуры, используют высоколегированные инвары – сплавы с никелем. Сплав с 36 % Ni имеет коэффициент линейного расширения при температурах 50–100 К в 10–20 раз меньше, чем для никелевых и хромоникелевых сталей, а также алюминиевых сплавов.

Из инваров изготавливают жесткозакрепленные трубопроводы сложной пространственной формы, работающие при температурах до 20 К (например, трубопроводы жидкостных ракетных двигателей (ЖРД)), некоторые элементы арматуры, которые по условиям работы должны иметь минимальные изменения размеров при изменении температуры. Малое значение коэффициента линейного расширения материала позволяет уменьшить напряжения в трубопроводах и предотвратить возможность их разрушения. Отпадает необходимость установки сильфонных узлов для компенсации деформаций, что упрощает конструкцию и делает ее более надежной.

Инвары ферромагнитны, имеют кристаллическую гранецентрированную решетку, они не упрочняются термической обработкой и слабо упрочняются при пластической деформации. Инвар имеет низкую теплопроводность, почти вдвое меньшую, чем у аустенитных сталей, что особенно важно при использовании его в узлах, где необходимо уменьшить притоки теплоты.

Прочностные свойства инвара невысоки: предел текучести составляет около 240 МПа, временное сопротивление 420 МПа. При охлаждении до 20 К $\sigma_{0,2}$ возрастает в 3 раза, а σ_b – в 2 раза. Модуль упругости сплава ниже, чем для стали: при 293 К $E = 145$ ГПа. По циклической прочности инвар близок к коррози-

онной стали 12Х18Н10Т. Хотя ударная вязкость и уменьшается с понижением температуры, однако сплав сохраняет ее высокие значения и разрушается вязко вплоть до 4 К.

По сравнению с хромоникелевыми аустенитными сталями инвар имеет пониженную коррозионную стойкость. Никель, хотя и в меньшей степени, чем железо, склонен к коррозии, в том числе в атмосферных условиях. Скорость коррозии инвара в 5–6 раз меньше, чем для углеродистых сталей.

Железоникелевые сплавы удовлетворительно штампуются, куются, прокатываются, обрабатываются резанием. Для дополнительного снижения температурного коэффициента линейного расширения проводят термическую обработку инваров, состоящую из закалки от 840 °С в воде, отпуска при 315 °С и старения в течение 50–100 ч при 100 °С. Железоникелевые сплавы удовлетворительно свариваются. Обычно применяется дуговая сварка в среде аргона. В качестве присадочного материала используют проволоку близкого состава. Сварные соединения не требуют термической обработки, их прочность близка к прочности основного металла.

Недостатком железоникелевых сплавов является их высокая стоимость, превышающая стоимость сталей типа 12Х18Н10Т в 5–10 раз.

Г л а в а 27

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СПЛАВОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

27.1. АЛЮМИНИЙ И ЕГО СПЛАВЫ

Способность алюминия и его сплавов сохранять пластичность вплоть до криогенных температур послужила основой для их широкого использования при изготовлении низкотемпературного оборудования. Применимость алюминиевых сплавов для работы в условиях низких температур обусловлена кристаллической структурой алюминия. Он кристаллизуется в решетке гранецентрированного куба и не имеет полиморфных превращений.

В холодильной и криогенной технике применяют как технический алюминий, так и его сплавы. Технический алюминий широко используют для изготовления малонагруженных элементов конструкций. В общем объеме потребления его достаточно велико. Из алюминия изготавливают такие детали, как насадки регенераторов, паяные теплообменники аппаратов воздухоразделительных

установок и др. Алюминиевые сплавы применяют для изготовления емкостей и трубопроводов для хранения и транспортировки жидких газов: природного газа, кислорода, азота, водорода и гелия, а также в качестве материала для ректификационных колонн и трубных систем. При температурах ниже 120 К объем потребления алюминиевых сплавов, главным образом в виде горячекатаного листа, составляет около 30 % от объема всего используемого металла.

Высокий коэффициент теплопроводности алюминиевых сплавов часто заставляет отказываться от применения их в деталях, которые определяют притоки теплоты к охлаждаемым элементам. Например, горловины криостатов выполняют из аустенитных сталей или полимерных материалов, хотя сам внутренний сосуд изготавливается из алюминиевого сплава.

Алюминиевые сплавы имеют более высокий температурный коэффициент линейного расширения, чем аустенитные стали. Это определяет более высокий уровень термических напряжений, особенно в жесткозащемленных элементах конструкций при их охлаждении. Поэтому в трубопроводах для перекачки сжиженных газов в случае отсутствия возможности применения компенсаторов деформации предпочтительно использовать сплавы на основе железа.

В технике низких температур применяют деформируемые и литейные алюминиевые сплавы.

Временное сопротивление деформируемых термообработанных алюминиевых сплавов может достигать 500 МПа и более при плотности менее 2,85 г/см³. Удельная прочность σ_b/γ алюминиевых сплавов имеет высокие значения и приближается к удельной прочности высокопрочных сталей.

Прочность при растяжении деформируемых алюминиевых сплавов с понижением температуры от 293 до 77 К увеличивается на 35–60 %, а предел текучести – на 15–25 %. Пластичность при снижении температуры обычно даже несколько возрастает или остается на уровне пластичности при комнатной температуре.

Алюминиевые сплавы не имеют порога хладноломкости: вязкость при ударном изгибе у них равномерно понижается с падением температуры; по сравнению с аустенитными сталями значения ее существенно ниже. При низких температурах алюминиевые сплавы имеют вязкий излом при относительно малой ударной вязкости.

Усталостная прочность, определенная как на гладких, так и на надрезанных образцах, с понижением температуры также увеличивается. Вязкость разрушения алюминиевых сплавов в условиях плоской деформации почти не уменьшается, а иногда даже

увеличивается при криогенных температурах по сравнению с вязкостью разрушения при комнатной температуре. Величина вязкости разрушения зависит от чистоты металла.

Наибольшее применение в технике низких температур нашли сплавы алюминия с магнием – магналии – благодаря удачному сочетанию в них прочности, пластичности, свариваемости, коррозионной стойкости. Увеличение содержания магния ведет к росту прочности сплава. Применяемые термически неупрочняемые сплавы содержат не более 7 % Mg.

Из магналиев как за рубежом, так и в России предпочтение в машиностроении отдается сплаву АМг5: по свариваемости он превосходит сплав АМг2, хотя несколько уступает ему по пластичности.

В холодильной и криогенной технике также используют термоупрочняемые алюминиевые сплавы, легированные медью, магнием, марганцем и другими элементами. Оптимальные механические свойства эти сплавы приобретают после термической обработки, состоящей из закалки в воде от температуры около 500 °С и последующего естественного или искусственного старения за счет дисперсионного выделения при старении интерметаллидных фаз.

Т а б л и ц а 27.1

Механические свойства при криогенных температурах деформируемых термоупрочняемых алюминиевых сплавов после закалки и старения

Марка сплава	$T_{исп}$, К	σ_B , МПа	σ_T , МПа	δ , %
Д16	293	470	300	19
	77	560	380	27
	20	660	450	16
Д20	293	400	280	15
	77	510	380	15
	20	660	420	16
1201 (Д20-1)	293	440	350	18
	77	550	400	10
	20	650	450	12
АК6	293	410	300	15
	77	500	380	18
АК8	293	450	310	13
	77	530	410	13
	20	550	360	18
1915	293	340	200	15
	203	370	240	16
	77	470	290	24

Механические свойства при низких температурах некоторых деформируемых термоупрочняемых алюминиевых сплавов приведены в табл. 27.1.

Прочность термоупрочняемых алюминиевых сплавов приближается к прочности аустенитных сталей, и поэтому во многих случаях они могли бы их заменить. Их недостатком является склонность к коррозии под напряжением. Кроме того, эти сплавы разупрочняются в зоне сварного шва.

Наряду с деформируемыми в технике низких температур применяют литейные алюминиевые сплавы. Их используют главным образом для изготовления деталей сложной конфигурации типа корпусов арматуры. Наибольшее распространение получили сплавы, легированные 8–13 % Si, – силумины, обладающие высокими литейными свойствами.

Сварка изделий из алюминиевых сплавов имеет ряд особенностей, определяемых свойствами алюминия. Высокая теплопроводность и теплоемкость алюминия обуславливают необходимость обеспечения достаточно интенсивного и концентрированного нагрева при сварке и выбора соответствующих источников нагрева. При проведении сварки плавлением дуга должна быть надежно защищена инертным газом.

27.2. ТИТАН И ЕГО СПЛАВЫ

Титановые сплавы относятся к числу наиболее перспективных материалов для техники низких температур. Титановые сплавы определенных марок обладают удовлетворительной пластичностью и вязкостью вплоть до 4 К. Благодаря низкой плотности в сочетании с высокой прочностью и достаточной пластичностью применение титановых сплавов при низких температурах позволяет уменьшить массу конструкций в сравнении с коррозионно-стойкими Cr–Ni сталями на 20–25 % и алюминиевыми сплавами – на 40–45 %. Поэтому титановые сплавы все чаще применяют для изготовления деталей и узлов, работающих при низких температурах в летательных аппаратах.

Химическая активность титана требует определенной осторожности при использовании титановых сплавов в конструкциях, где рабочей средой является газообразный или жидкий кислород. Для технического титана горение проволоки диаметром 0,5 мм происходит уже при давлении 0,1 МПа, с увеличением давления кислорода скорость горения возрастает. В этом титановые сплавы уступают медным сплавам и хромоникелевым сталям, для которых возможно значительно более высокое минимальное давление кислорода.

Сплавы со структурой α -фазы типа ВТ5-1, легированные 4–6 % Al, 2–3 % Sn, и ОТ4-1 (1,5–2,5 % Al; 0,7–2,0 % Mn), хорошо свариваются, сохраняют высокую пластичность при низких температурах и поэтому являются наиболее перспективными конструкционными материалами для использования в холодильной и криогенной технике. Сплавы с двухфазной ($\alpha + \beta$)-структурой типа ВТ3-1, содержащие 5,5–7,0 % Al, 0,8–2,0 % Cr, 2–3 % Mo, 0,2–0,7 % Fe, имеют более высокую прочность, но несколько меньшую пластичность, и их реже используют при криогенных температурах.

Механические свойства сплавов титана при низких температурах для отожженных прутков сечением 12–20 мм приведены в табл. 27.2.

Вязкость разрушения титановых сплавов при понижении температуры уменьшается. Так, для сплава типа ВТ5-1 при переходе от испытания при комнатной температуры к испытанию в жидком водороде значение коэффициента интенсивности напряжений падает вдвое: со 124 до 62 МПа $\cdot$ м^{1/2}. Аналогично и поведение сплава ВТ3-1, хотя для него значение величины K_{Ic} значительно меньше (ВТ3-1 более прочный сплав): 52 МПа $\cdot$ м^{1/2} при 293 К и 34 МПа $\cdot$ м^{1/2} при 20 К.

Т а б л и ц а 27.2

Механические свойства титановых сплавов при криогенных температурах

$T_{\text{исп}}, \text{ К}$	$\sigma_{\text{в}}, \text{ МПа}$	$\sigma_{0,2}, \text{ МПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$	КСУ, Дж/см^2	Структура
ВТ3-1						
293	1080	1010	15	38	70	$(\alpha + \beta)$ -Сплав
77	1670	1540	6	21	30	
20	1880	1640	4	20	60	
ВТ5-1						
293	820	800	20	55	100	α -Сплав
77	1320	1310	16	27	40	
20	1580	1400	15	9	40	
ОТ4-1						
293	650	630	21	54	105	Псевдо- α -сплав
77	1150	1090	25	49	23	
20	1350	—	14	—	30	

27.3. МЕДЬ И ЕЕ СПЛАВЫ

Медь и ее сплавы являются материалами, одними из первых нашедшими применение в холодильном и криогенном оборудовании. Медь не имеет порога хладноломкости, и нижний температурный предел ее использования близок к абсолютному нулю. Однако из-за высокой стоимости и дефицитности меди применение медных сплавов в технике низких температур в последнее время сокращается.

Технически чистую медь используют в установках разделения газов методом глубокого охлаждения для изготовления различных трубчатых конструкций: витых и прямотрубных теплообменников, трубчатых конденсаторов и др. Листовую медь используют для изготовления внутренних емкостей и экранов сосудов Дьюара, в которых хранятся и транспортируются жидкие газы, для изготовления обечаек ректификационных колонн жидкого воздуха. Широкое применение находят сплавы меди – латуни и бронзы. Их применяют в корпусах холодильной и криогенной аппаратуры, для изготовления отливок, пружин и других разнообразных деталей.

Медь кристаллизуется в решетке ГЦК и не имеет полиморфных превращений. Тип кристаллической решетки обусловил применимость меди и ее сплавов при низких температурах.

Медь и ее сплавы имеют высокое значение температурного коэффициента линейного расширения. С понижением температуры до 120 К этот коэффициент уменьшается, но это уменьшение выражено значительно слабее, чем у коррозионностойких сталей и алюминиевых сплавов.

Технически чистая медь имеет невысокие прочностные свойства. При снижении температуры от 293 до 20 К прочность и твердость меди повышаются почти в два раза, пластичность сохраняется на том же уровне. Ударная вязкость даже увеличивается, сохраняя при 20 К столь высокие значения, что надрезанные образцы не разбиваются копром, а протягиваются между его опорами. Усталостная прочность меди и ее сплавов с понижением температуры растет так же, как модуль упругости и модуль сдвига. Широкое применение в холодильном и криогенном машиностроении находят латуни марок Л63, Л68, ЛЖМц59-1-1, ЛЦ59, ЛК80-3Л и бронзы марок БрАЖМц10-3-1,5; БрКМц3-1; БрБ2.

Механические свойства меди и ее сплавов приведены в табл. 27.3.

Латунь Л68 применяют для изготовления различных трубопроводов, сеток, прокладок, работающих при температурах 520–20 К.

Механические свойства медных сплавов при криогенных температурах

Сплав и его состояние	$T_{\text{ист}}, \text{ К}$	$\sigma_{\text{в}}, \text{ МПа}$	$\sigma_{0,2}, \text{ МПа}$	$\delta, \%$	КСУ, Дж/см ²
Медь М1, отожженная	293	230	50	40	320
	77	350	90	42	420
	20	410	80	64	380
Латунь Л68, отожженная при 550 °С (823 К) в течение 2 ч	293	400	280	50	140
	195	430	310	50	170
	77	540	400	51	140
Латунь ЛЖМц59-1-1, горяче-катаное состояние	293	460	200	34	120
	77	600	280	37	100
	20	710	320	38	100
Латунь ЛК80-3, отожженная при 500 °С (773 К) в течение 5 ч	293	390	130	37	100
	77	430	210	23	60
Бронза БрАЖМц10-3-1,5, кованый прутки 12 × 12 мм после закалки от 850 °С (1123 К) в воде и отпуска при 350 °С (623 К)	293	830	360	18	50
	77	940	430	15	40
Бронза БрБ2 после закалки от 760 °С (1033 К) в воде и старения при 320 °С (593 К)	293	1400	1260	9	20
	77	1600	1470	10	30
	20	1720	1440	9	30

Латунь марки ЛС59-1 применяется для изготовления различных крепежных изделий, работающих в интервале температур 520–20 К. Для более ответственных крепежных деталей в этом же температурном диапазоне применяют латунь марки ЛЖМц59-1-1.

Из литейной латуни ЛК80-3 изготавливается арматура, корпуса трубопроводов и другие литые детали, работающие при температурах 520–20 К.

Бронза марки БрАЖМц10-3-1,5 применяется для изготовления втулок, шестерен, вентилях, деталей клапанной арматуры, эксплуатируемых при температурах 520–77 К.

Наибольшую прочность имеют меднобериллиевые сплавы, временное сопротивление которых в термообработанном состоянии более 1000 МПа при удовлетворительной вязкости и пластичности при низких температурах. Поэтому бронза БрБ2, сочетающая высокую прочность с высокой релаксационной стойкостью, нашла применение для изготовления пружинящих элементов криогенной арматуры; они хорошо работают вплоть до 4 К.

27.4. ОСНОВЫ ВЫБОРА КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РАБОТЫ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Плохое качество конструкций и изделий часто является следствием неправильного выбора материала для заданных условий их эксплуатации. Особенности, характерные для низкотемпературной работы оборудования, предъявляют ряд специфических требований к материалам. Выбор конструкционных материалов производится на основе их механических, физико-химических и технологических свойств. При выборе материалов необходима информация об их стоимости и дефицитности.

Механические свойства. Высокопрочные и некоторые среднепрочные материалы характеризуются низкими значениями вязкости разрушения. Для таких материалов расчет допустимых напряжений должен производиться на основе механики разрушения с учетом максимальных размеров дефектов. Вязкость большинства материалов, работающих при низких температурах, достаточно высока, что затрудняет при расчете использование методов механики разрушения.

Расчет конструкций на прочность производится по допускаемым напряжениям $[\sigma]$, определяемым из условий прочности при статическом или долговечности при циклическом нагружении. При статическом нагружении допускаемое напряжение получается делением предельных для каждого данного материала напряжений на коэффициент безопасности, называемый коэффициентом запаса прочности. Для пластичных материалов за предельное напряжение принимают предел текучести, для сравнительно хрупких – временное сопротивление: $[\sigma] = \sigma_T/n_T$ или $[\sigma] = \sigma_B/n_B$.

Значение коэффициента запаса прочности зависит от многих факторов: разброса характеристик прочности, присутствия в материале дефектов, допускаемых техническими условиями, степени схематизации расчетной процедуры и т. д. В России коэффициенты запаса прочности составляют по временному сопротивлению для сталей $n_B = 2,4$; титановых сплавов $n_B = 3,0$; алюминиевых сплавов $n_B = 3,5$. Для сталей коэффициент запаса прочности по пределу текучести $n_T = 1,5$.

Величины коэффициентов запаса прочности не имеют достаточного теоретического обоснования и в значительной степени обусловлены сложившимися традициями расчета.

Повышение прочности с понижением температуры обычно сопровождается уменьшением пластичности и вязкости материала. Пластичность характеризует способность металла подвергаться остаточной деформации, а вязкость – способность поглощать работу внешних сил при разрушении. Некоторые пластичные ме-

таллы, например алюминий, могут иметь малую вязкость при высоком относительном удлинении; наоборот, термообработанная легированная сталь при сравнительно небольшом относительном удлинении может иметь высокую вязкость. Пластичность и вязкость в конструкторские расчеты не входят и являются качественными показателями.

Пластичность характеризует способность металла к перераспределению напряжений в зонах их концентрации. Пластическая деформация как бы предохраняет металл от резких локальных перегрузок вблизи концентраторов напряжений. Ранее указывалось, что в обычном машиностроении принято считать пластичность удовлетворительной, если относительное удлинение металла $\delta_s \geq 15\%$.

Широко принятым критерием работоспособности металлов и их сварных соединений при низких температурах является ударная вязкость надрезанных образцов. Принято считать, что сталь может допускаться к эксплуатации при низких температурах, если ее ударная вязкость, определенная на образцах Шарпи с надрезом радиусом 0,25 мм, составляет $KCV \geq 30$ Дж/см².

Надежность низкотемпературных конструкций, работающих в условиях многократного подъема и сброса давления, зависит от сопротивления материалов усталостному разрушению (рис. 27.1). База испытаний выбирается в зависимости от условий эксплуатации оборудования. Кроме того, металл холодильных криогенных установок, подвергаемых многократному захлаживанию, испытывается на сопротивление термической усталости.

При циклическом или длительном статическом нагружении выбор номинальных эксплуатационных напряжений производится с введением коэффициентов запаса n_d и n_n по пределам длительной прочности и ползучести.

Совместимость с рабочей средой. Использование материалов в любой конструкции возможно только в случае их совместимости с рабочей средой.

Коррозия, коррозионная усталость, коррозия под напряжением, водородное охрупчивание и т. д. могут вызвать

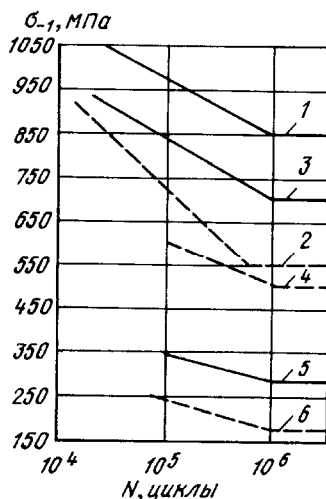


Рис. 27.1. Усталостная прочность конструкционных материалов:

1, 2 — 12Х18Н10Т; 3, 4 — 0Н9А; 5, 6 — АМг6;
1, 3, 5 — при -196 °C; 2, 4, 6 — при 20 °C

повреждения в металле и привести конструкцию к хрупкому разрушению. Сочетание низких температур и радиоактивного облучения, имеющее место в условиях пузырьковых камер и физических установок, из-за изменения механических свойств материалов также может создать проблему совместимости.

Для криогенных конструкций особенно важную роль играет химическое воздействие низкокипящих продуктов на свойства конструкционных сталей и сплавов. Особую сложность проблема совместимости приобретает при выборе материалов для работы в контакте с жидким или газообразным кислородом и другими реже применяемыми окислителями на основе фтора, используемыми в жидкостных ракетных двигателях. Известно, что такие химически активные металлы, как титан и его сплавы, магниевые сплавы, алюминиевые сплавы при ударном нагружении, могут самопроизвольно загораться при контакте с кислородом.

Основными отборочными испытаниями на совместимость с жидким кислородом являются испытания на ударное нагружение и на прокол падающим бойком находящейся под давлением диафрагмы. У титановых сплавов в обоих случаях возникает активная реакция, алюминиевые сплавы активно реагируют с кислородом только при ударном нагружении, а медные и никелевые сплавы, а также коррозионностойкие стали не вступают в реакцию при обоих видах испытаний. Алюминиевые сплавы можно рассматривать как совместимые с жидким кислородом, что обуславливает их довольно широкое применение в качестве материала для изготовления стационарных транспортных кислородных резервуаров.

Материалы толщиной до 5 мм для изготовления оборудования, работающего с газообразным кислородом, имеют следующие значения предельного давления кислорода (МПа) и скорости газового потока, при которых возможно их горение при комнатной температуре:

	Скорость потока, м/с		
	0	до 0,5	свыше 0,5
Стали углеродистые и легированные	0,64	0,64	0,64
Чугун	3,20	0,80	0,40
Коррозионностойкие стали типа 30X13, 12X18H10T	16,00	4,00	2,00
Алюминиевые сплавы АМг, АМц, АД1	3,20	0,64	0,40
Медь, никель и их сплавы	42,00	42,00	42,00

При контакте с жидким кислородом вероятность загорания ниже, чем в случае газообразного кислорода.

В тех криогенных установках, в которых вакуум используется в качестве изоляции, важно знать величину газовыделения металлов в вакууме в процессе длительной эксплуатации. Обеспече-

ние вакуума в таких конструкциях является необходимым условием их нормальной работоспособности.

Физические свойства. При проектировании некоторых видов низкотемпературного оборудования критериями выбора материала могут быть их физические свойства.

Важность плотности как физической характеристики материала обусловлена использованием установок в таких отраслях техники, как судостроение, транспортное машиностроение и особенно авиационная и ракетно-космическая техника. Для таких объектов одним из решающих условий применения того или иного материала является минимизация массы. В этом случае критерием пригодности материалов служит их высокая удельная прочность, определяемая по отношению прочности к плотности сталей.

При эксплуатации холодильного и криогенного оборудования существенную роль играет количество теплоты, которое необходимо отвести при захлаживании объекта. Количество отводимой теплоты особенно важно в случае, когда оборудование подвергается большому числу циклов нагрева и охлаждения.

Известно, что при высоких температурах теплоемкость металлов и других кристаллических тел почти не меняется и близка к постоянному значению. С понижением температуры теплоемкость начинает быстро падать. При криогенных температурах даже малые количества теплоты существенно меняют температуру материала.

Термическое расширение – одно из наиболее важных свойств конструкционных материалов, применяемых в криогенной технике. Показателями термического расширения материалов являются температурные коэффициенты объемного и линейного расширения.

Температурный коэффициент расширения определяется характером межатомных взаимодействий в материале. При абсолютном нуле расстояние между атомами неизменно. С увеличением температуры амплитуда колебаний атомов растет, расстояние между атомами увеличивается и материал расширяется, что приводит к увеличению объема тела.

Температурная зависимость коэффициента линейного расширения приведена на рис. 27.2. Величина α имеет довольно высокое значение при повышенных и умеренных температурах, с понижением температуры резко падает и принимает весьма низкие значения уже при температурах жидкого азота. Ниже этих температур большинство металлов почти перестает сжиматься.

Некоторые типичные ошибки (рис. 27.3) при проектировании криогенных емкостей могут привести к их разрушению вследствие различий температурных коэффициентов двух деталей. В первом

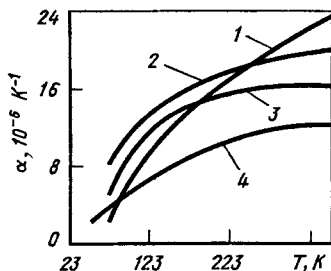


Рис. 27.2. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения некоторых металлов:

1 – Al; 2 – Ag; 3 – Cu; 4 – Fe

случае (рис. 27.3, а) два вставленных один в другой коаксиальных сосуда, соединенных верхними кромками и имеющих зазор для теплоизоляции, изготовлены из одного и того же материала. Внутренний сосуд, контактирующий с криогенной жидкостью, сжимается относительно внешнего, более теплого сосуда, что приводит к развитию напряжений и может быть причиной разрушения.

Во втором случае (рис. 27.3, б) приведены коаксиальные трубки из различных материалов, соединенные на концах и находящиеся в одинаковых температурных условиях. Учитывая различие температурных коэффициентов расширения материалов при охлаждении, одна из трубок окажется сжатой, а другая – растянутой. Повторные термические циклы могут привести либо к разрушению соединения, либо к выпучиванию одной из трубок.

Сопротивление прохождению электрического тока обусловлено рассеянием электронов при столкновении с положительными ионами кристаллической решетки, примесными атомами и

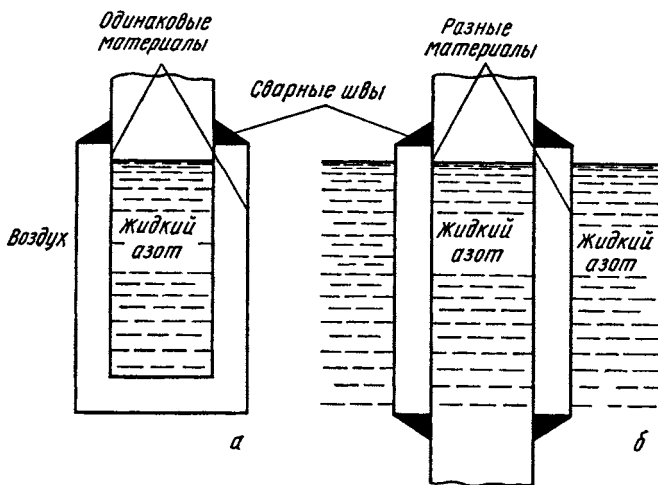


Рис. 27.3. Схемы неправильной конструкции:

а – с использованием одного материала при разных температурах; б – с использованием разных материалов при одной низкой температуре

несовершенствами кристаллического строения. У большинства металлов при 20 К удельное электросопротивление меньше 10^{-10} Ом · м и с дальнейшим понижением температуры почти не меняется. Таким образом, электросопротивление, измеренное при 20 К, является остаточным сопротивлением. Определение остаточного электросопротивления служит простым и точным методом оценки чистоты металла от примесей и совершенства его кристаллического строения. Например, для меди обычной очистки отношение сопротивления при комнатной к сопротивлению при криогенной температуре может составлять 100. При лучшей очистке меди это отношение может возрасти до 200.

Технологические свойства. Литейные свойства, обрабатываемость давлением и резанием, свариваемость в основном оцениваются качественно, так как количественные методы оценки пока не совершенны или вообще отсутствуют. Несмотря на отсутствие количественных оценок, эти свойства весьма важны и могут быть решающими при выборе материала.

Важнейший фактор надежной работы оборудования – обеспечение прочных и плотных соединений отдельных узлов и деталей. В технике низких температур широкое распространение получили сварные и паяные соединения. Сварку применяют для изготовления труб, крупных резервуаров, баков и контейнеров, предназначенных для получения, хранения и транспортировки криогенных жидкостей. По существу, все многообразие низкотемпературного оборудования представляет собой те или иные сварные конструкции. Поэтому исследования свариваемости являются обязательными при решении вопроса о внедрении новых материалов в практику.

Оценка свариваемости конструкционных материалов криогенной техники должна включать в себя анализ уровня механических свойств сварного соединения и основного металла, определение склонности к образованию дефектов, прежде всего трещин в металле шва и зоне термического влияния, определения чувствительности сварного соединения к концентраторам напряжений и склонности к хрупкому разрушению.

При проектировании низкотемпературной техники принимают во внимание не только технические, но и экономические соображения. Экономические критерии учитывают как стоимость самих конструкционных материалов, так и их дефицитность, сортамент металлопродукции, затраты на обработку деталей, сварку и контроль качества изделий. Стоимость меди непрерывно растет, что обуславливает необходимость ее замены алюминием. Из-за дефицитности никеля наблюдается тенденция в замене там, где возможно, сталей типа 12X18H10T аустенитными сталями, легированными никелем и марганцем или даже одним марганцем.

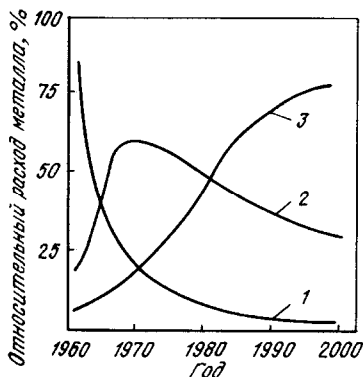


Рис. 27.4. Потребление металлов в криогенной технике:

1 — медные сплавы; 2 — стали; 3 — алюминиевые сплавы

Прогресс техники низких температур и увеличение рабочих давлений в системе потребует в ближайшем будущем создания новых сплавов, более прочных в широком температурном интервале и менее дорогостоящих.

По прогнозу российских производителей криогенной техники разработка свариваемых сталей — заменителей стали 12X18H10T должна ориентироваться на достижение предела текучести 500 МПа и временного сопротивления более 800–1000 МПа. Разработка алюминиевых сплавов должна ориентироваться на временное сопротивление 500 МПа в сварном соединении, в котором обычно применяемые высокопрочные алюминиевые сплавы имеют разупрочненную зону.

До 60-х годов XX в. криогенные конструкции в основном изготавливались из медных сплавов, прежде всего латуней. В последнее время их потребление сократилось за счет расширения использования сталей и алюминиевых сплавов. Сокращение обусловлено дефицитностью меди, специфическим коррозионным растрескиванием латуни, а также освоением технологии производства сварных конструкций из аустенитных сталей и алюминиевых сплавов.

В настоящее время аустенитные коррозионностойкие стали и алюминиевые сплавы являются основными материалами для изготовления криогенного оборудования. Из-за дефицитности никеля в последние годы алюминиевые сплавы начинают вытеснять коррозионностойкие стали (рис. 27.4). Применение титановых сплавов ограничивается их высокой стоимостью и склонностью к воспламенению в кислороде.

Таким образом, основными критериями выбора материалов являются назначение и условия работы конструкции. Важную роль играет опыт конструирования и эксплуатации изделий данного профиля, уровень технологии производства и контроля, а также экономические соображения.

Использование аналогичных материалов, ранее зарекомендовавших себя в подобных машинах, вполне допустимо, но может привести, с одной стороны, к отказу от совершенствования конструкции, с другой, — к повторениям уже сделанных ошибок. Конструктор должен ясно представлять себе причины использования данного материала, возможности его замены, технологические особенности изготовления и методы контроля изделий.

Часть вторая

НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Неметаллические материалы (пластмасса, резина, керамика, стекло, клей, лакокрасочные покрытия, древесина, ткань и др.) в качестве конструкционных материалов служат важным дополнением к металлам, в ряде случаев с успехом заменяют их, а иногда неметаллические материалы сами являются незаменимыми. Двигатели внутреннего сгорания из керамики обходятся без водяного охлаждения, что невозможно при изготовлении их из металла; обтекатели ракет делают только из неметаллических материалов (графита, керамики). Трудно представить домашнюю утварь, аудио- и видеотехнику, компьютеры, спортивное снаряжение, автомобили и другую технику без неметаллических материалов – пластмасс, ламинатов, керамики, резины, стекла и др.

Достоинством неметаллических материалов является сочетание требуемого уровня химических, физических и механических свойств с низкой стоимостью и высокой технологичностью при изготовлении изделий сложной конфигурации. Трудоемкость при изготовлении изделий из неметаллических материалов в 5–6 раз ниже, и они в 4–5 раз дешевле по сравнению с металлическими. В связи с этим непрерывно возрастает использование неметаллических материалов в машиностроении автомобилестроении, авиационной, пищевой, холодильной и криогенной технике и др.

Раздел VIII. МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ

Глава 28

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛИМЕРОВ

28.1. СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

В основе неметаллических материалов лежат полимеры. *Полимерами* называются высокомолекулярные химические соединения, состоящие из многочисленных маломолекулярных звеньев (*мономеров*) одинакового строения. Макромолекулы представляют собой длинные цепи из мономеров, что определяет их большую

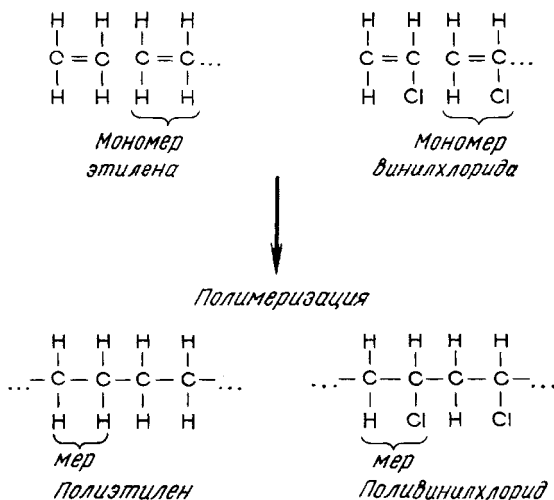
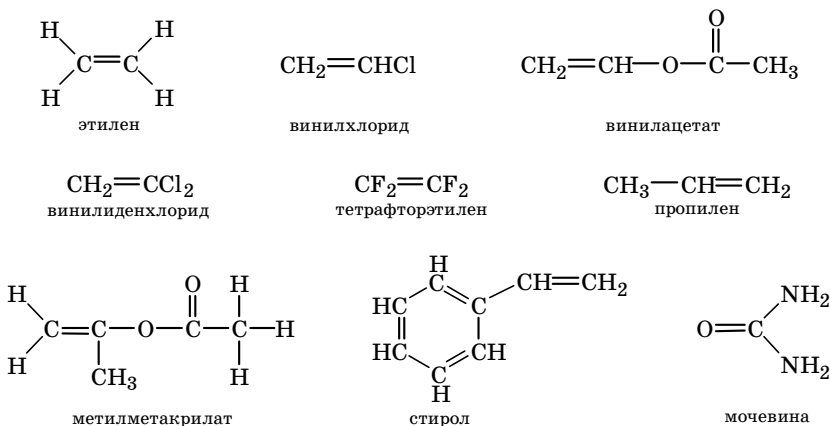
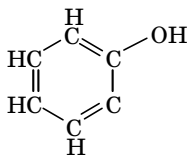


Рис. 28.1. Схема полимеризации этилена и винилхлорида

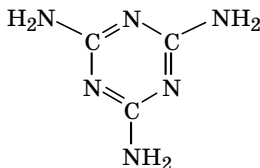
гибкость. Отдельные атомы в мономерах соединены между собой довольно прочными ковалентными химическими связями. Между макромолекулами полимеров действуют значительно более слабые физические связи. Например, мономеры этилен C_2H_4 или винилхлорид $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ после разрыва двойных ковалентных связей создают цепь из мономерных звеньев (меров), т. е. полимеры, которые называются соответственно полиэтилен и поливинилхлорид (рис. 28.1).

Чаще всего для получения полимеров применяют следующие мономеры:

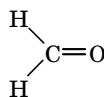




фенол



меламин



формальдегид
(муравьиный альдегид)

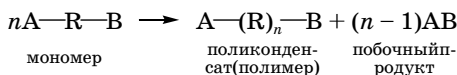
Особенностью молекул полимеров является их большая молекулярная масса ($M \geq 5 \cdot 10^3$). Соединения с меньшей молекулярной массой ($M = 500-5000$) называются *олигомерами*, у низкомолекулярных соединений $M \leq 500$. Это разделение по молекулярной массе условно.

Различают *природные* и *синтетические полимеры*. К полимерам, встречающимся в природе, относятся натуральный каучук, целлюлоза, слюда, асбест, шерсть и т. д. Однако ведущее место занимают синтетические полимеры, получаемые в процессе химического синтеза из низкомолекулярных соединений.

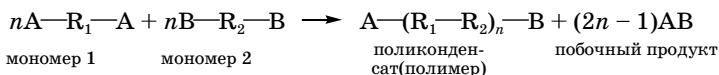
В зависимости от способа образования высокомолекулярных синтетических соединений различают полимеры, получаемые либо в процессе поликонденсации, либо в результате реакции присоединения.

Полимеризация – это процесс соединения маломолекулярных соединений в высокомолекулярные с образованием длинных цепей. Величиной степени полимеризации является количество мер в молекуле полимера. В большинстве полимеров их количество составляет от 1000 до 10000 единиц. В результате полимеризации получают такие часто применяемые полимеры, как полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, политетрафторэтилен, полибутадиен и др.

Поликонденсация – это ступенчатая реакция, заключающаяся в соединении большого количества одинаковых мономеров или двух различных групп (А и В) мономеров в макромолекулы (поликонденсаты) с одновременным образованием побочных продуктов (вода, аммиак, хлороводород, диоксид углерода, метиловый спирт и др.). В первом случае полимеры образуются по такой схеме:



Во втором случае полимеры образуются по другой схеме:



Полиприсоединение – процесс образования полимера в результате реакции множественного присоединения иономеров, содержащих предельные реакционные группы к мономерам, содержащим непредельные группы (двойные связи или активные циклы). В отличие от поликонденсации полиприсоединение протекает без выделения побочных продуктов.

$$\begin{array}{c}
 n\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}_1-\text{N}=\text{C}=\text{O} + n\text{HO}-\text{R}_2-\text{OH} \longrightarrow \\
 \text{диизоцианат} \qquad \qquad \qquad \text{диол} \\
 \longrightarrow \text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}_1-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{R}_2-\text{OH} \\
 \text{полиуретан}
 \end{array}$$
$$\begin{array}{c}
 4 \sim \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{N} - \text{R} - \text{NH}_2 \longrightarrow \\
 \text{эпоксидная смола} \qquad \qquad \qquad \text{отвердитель} \\
 \\
 \longrightarrow \begin{array}{c}
 \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\underset{|}{\text{N}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 \\
 \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{N}}{\underset{|}{\text{N}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2
 \end{array} \\
 \text{отвержденная эпоксидная смола}
 \end{array}$$

604

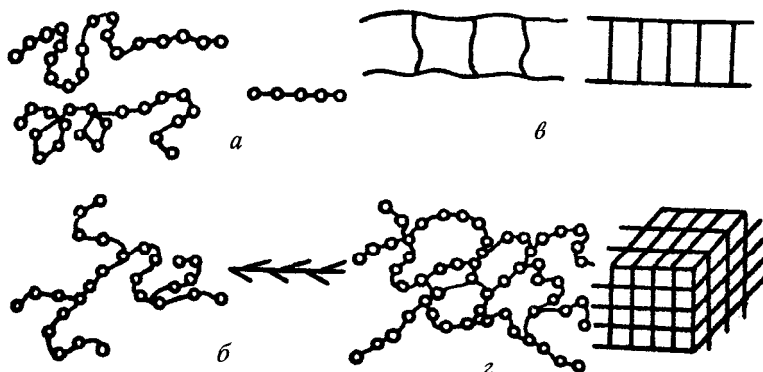


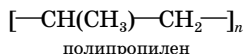
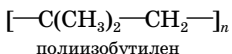
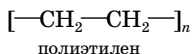
Рис. 28.2. Различные типы структур полимеров:

a – линейная; *б* – линейно-разветвленная; *в* – лестничная; *г* – пространственная сетчатая

Для получения материалов с заданными свойствами в технике часто используют не сами полимеры, а их сочетания с другими материалами как органического, так и неорганического происхождения (металлопласты, пластмассы, полимербетоны, стеклопластики и др.).

Своеобразие свойств полимеров обусловлено их структурой. Различают следующие типы полимерных структур: линейную, линейно-разветвленную, лестничную и пространственную с громоздкими молекулярными группами и специфическими геометрическими построениями (рис. 28.2).

Полимеры с линейной структурой представляют собой длинные зигзагообразные или закрученные в спираль цепочки (рис. 28.2, *a*). Их макромолекулы характеризуются повторениями вдоль цепи одной и той же структурной группы – звена или химической единицы цепи. Для полимеров с линейной структурой существенно наличие достаточно длинных макромолекул с резким различием характера связи вдоль цепи и между цепями (химические и межмолекулярные связи). Для макромолекул полимеров с линейной структурой характерна высокая гибкость. Гибкость – основное свойство полимерных цепей, приводящее к качественно новым свойствам: высокой эластичности и отсутствию хрупкости в твердом состоянии. Полимеры с линейно-разветвленной структурой помимо основной цепи имеют боковые ответвления (рис. 28.2, *б*). К типичным полимерам с линейной структурой относится полиэтилен, с линейно-разветвленной – полиизобутилен и полипропилен:



Здесь в скобках приведена химическая структура звена, а индекс n указывает степень полимеризации.

Молекула полимера с лестничной структурой (рис. 28.2, в) состоит из двух цепей, соединенных химическими связями. Полимеры с лестничной структурой, к которым относятся, например, кремнийорганические полимеры, характеризуются повышенной термостойкостью, жесткостью, они нерастворимы в органических растворителях.

Полимеры с пространственной структурой (рис. 28.2, г) образуют при соединении макромолекул между собой в поперечном направлении прочные химические связи. В результате такого соединения макромолекул образуется сетчатая структура с различной плотностью сетки или пространственная сетчатая структура.

Полимеры с пространственной структурой обладают большей жесткостью и теплостойкостью, чем полимеры с линейной структурой. Полимеры с пространственной структурой являются основой конструкционных неметаллических материалов.

По фазовому составу полимеры представляют собой системы, состоящие из кристаллических и аморфных областей. Кристаллическое состояние характеризуется наличием дальнего порядка в расположении макромолекул. Такое упорядочение кристаллических полимеров приводит к образованию монокристаллов, первичными элементами которых являются кристаллические ячейки. Для кристаллического состояния характерны различные структуры образований (надмолекулярные структуры). К ним в первую очередь относятся ленты. Из лент строятся плоскости, которые представляют собой важнейший структурный элемент кристаллического полимера. Когда образование правильных объемных кристаллов затруднено, то образуется сферолитная структура. Сферолиты состоят из лепестков, образованных последовательным чередованием кристаллических и аморфных участков.

Кристаллические полимеры по своему строению похожи на обычные кристаллические твердые тела, но сложнее, поскольку наряду с кристаллической фазой имеют в объеме аморфную фазу с межфазными слоями.

Аморфные полимеры по строению близки к жидкостям. В них существуют упорядоченные участки, в которых наблюдается ближний порядок в расположении молекул. Эти участки термодинамически неустойчивы, имеют флуктуационный характер, могут

многократно разрушаться и вновь возникать. Но и в аморфном состоянии полимер может быть весьма упорядоченным.

Кристаллическая форма полимеров способствует повышению их твердости, прочности, модуля упругости и других механических характеристик, одновременно снижая гибкость молекул. Аморфная фаза уменьшает жесткость, делает полимер более эластичным, т. е. способным к большим обратимым деформациям. Отношение объема всех кристаллических областей к общему объему называют *степенью кристалличности*. Высокую степень кристалличности (60–80 %) имеют фторопласты, полипропилен, полиэтилен высокой плотности. Меньшей степенью кристалличности обладают поливинилхлорид, полиэтилен низкой плотности.

В зависимости от того, как ведут себя полимеры при нагреве, они делятся на *термопластичные* и *термореактивные*. Термопластичные полимеры при нагреве размягчаются и плавятся, а при охлаждении затвердевают. При этом материал не претерпевает химических превращений, что делает процесс плавления – затвердевания полностью обратимым. Термопластичные полимеры имеют линейную или линейно-разветвленную структуру макромолекул. Между молекулами действуют слабые силы и нет химических связей. К термопластам относятся полиэтилен, полистирол, полиамиды и др. Изделия из термопластичных полимеров изготавливают литьем под давлением в водоохлаждаемые формы, прессованием, экструзией, выдуванием и другими способами.

Термореактивные полимеры сначала имеют линейную структуру и при нагреве размягчаются, затем в результате протекания химических реакций приобретают пространственную структуру и превращаются в твердое вещество, сохраняя и в дальнейшем высокую твердость. Последующий нагрев не размягчает их и может привести только к их разложению. Готовый термореактивный полимер не плавится и не растворяется, поэтому в отличие от термопластичного не может подвергаться повторной переработке. К термореактивным полимерам относятся феноло-формальдегидная, кремнийорганическая, эпоксидная и другие смолы.

28.2. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Полимеры могут находиться в твердом и жидком состояниях (газообразное состояние для них не характерно), кристаллическом и аморфном фазовых состояниях, а также в стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем деформационных физических состояниях.

Особенности химической природы, строения и размеров молекул, их взаимного расположения и упаковки оказывают большое влияние на физико-механические свойства полимеров.

Полимеры имеют высокую стойкость в таких средах, как щелочи и концентрированные кислоты. В отличие от металлов они не подвержены электрохимической коррозии. С увеличением молекулярной массы снижается растворимость полимеров в растворителях органического происхождения. Полимеры с пространственной структурой практически не подвержены действию органических растворителей.

Большинство полимеров является диэлектриками. Полимеры в основном относятся к немагнитным веществам. Из всех применяемых конструкционных материалов полимеры имеют наименьшую теплопроводность и наибольшие теплоемкость и тепловую усадку. Тепловая усадка полимеров примерно в 10–20 раз больше, чем металлов. Причиной потери герметичности уплотнительными узлами при низких температурах является стеклование резины и резкое различие коэффициентов расширения металла и резины в застеклованном состоянии.

Для полимеров характерен широкий диапазон механических характеристик, сильно зависящий от их структуры. Кроме структурных параметров большое влияние на механические свойства полимеров оказывают внешние факторы: температура, длительность и частота или скорость нагружения, давление, вид напряженного состояния, термообработка, характер окружающей среды и др.

Особенностями механических свойств полимеров являются их удовлетворительная прочность, но малая жесткость по сравнению с металлическими материалами.

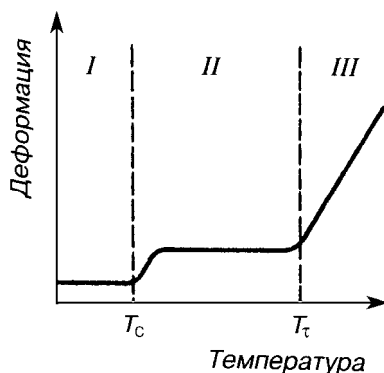
Полимерные материалы подразделяются на *твердые* с модулем упругости $E = 1\text{--}10$ ГПа (пластмассы, волокна, пленки) и *мягкие* высокоэластичные материалы с модулем упругости $E = 1\text{--}10$ МПа (резины). Механизм и закономерности разрушения тех и других существенно различны.

Для полимеров характерна ярко выраженная анизотропия свойств, снижение прочности и развитие ползучести при длительном нагружении. Вместе с тем полимеры обладают высоким сопротивлением усталости. Для полимеров характерна более резко выраженная температурная зависимость механических свойств по сравнению с металлами.

Одной из основных характеристик полимеров является деформируемость. По деформируемости (или податливости) полимеров в широком температурном интервале чаще всего оценивают их основные технологические и эксплуатационные свойства.

Рис. 28.3. Термомеханическая кривая аморфного полимера с линейной структурой

T_c и T_t – температуры соответственно стеклования и начала вязкого течения; I, II, III – участки соответственно стеклообразного, высокоэластичного и вязкотекучего состояний



Значение деформируемости определяют методом термомеханических кривых *деформация – температура* (рис. 28.3).

Термомеханические кривые получают при нагреве нагруженного образца полимера с заданной скоростью. Действующая нагрузка должна быть постоянной по величине и малой по значению, чтобы механические воздействия на полимер не приводили к изменению его структуры.

Анализ кривой на рис. 28.3 показывает, что полимер может находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем.

В стеклообразном состоянии при малых напряжениях наблюдается только упругая деформация с высоким модулем упругости ($E = 2,2\text{--}5$ ГПа). Стеклообразное состояние является одной из форм твердого состояния высокомолекулярных веществ. Выше температуры стеклования к этой деформации добавляется высокоэластическая составляющая, которая значительно превосходит упругую и характеризуется модулем высокоэластичности $E = 0,1\text{--}1$ МПа. Выше температуры текучести проявляется еще одна составляющая деформации, которая приводит к постепенному накоплению остаточной деформации образца полимера.

Границы между этими физическими состояниями характеризуются значениями температур стеклования T_c и текучести T_t . Критические температуры T_c и T_t являются основными характеристиками полимеров.

Важность этих характеристик хорошо иллюстрируется следующими примерами. Во многих случаях волокна и полимеры должны иметь высокую прочность. Поэтому лежащие в их основе полимеры должны находиться в стеклообразном состоянии. Резиновой промышленности, наоборот, необходимы высокоэластичные полимеры, сохраняющие это состояние в широком температурном интервале. Процесс технологической переработки полимеров происходит, как правило, в области вязкотекучего

состояния. Поэтому для переработки они должны быть нагреты выше соответствующей температуры T_{τ} .

Низкомолекулярные вещества не могут находиться в высокоэластическом состоянии, для них характерны только стеклообразное и вязкотекучее состояния. Высокоэластическое состояние занимает тем больший температурный интервал $T_c - T_{\tau}$, чем больше молекулярная масса полимера.

Все полимеры в большей или меньшей степени подвержены процессу старения во времени. *Старением* (ageing treatment) полимеров называют самопроизвольное необратимое изменение важнейших технических характеристик, происходящее в результате сложных химических и физических процессов, развивающихся в материале при эксплуатации и хранении.

Старению способствуют свет, частая смена циклов нагрев – охлаждение, воздействие кислорода, озона и другие факторы. Старение ускоряется при многократных деформациях, менее существенное влияние на старение оказывает влага. При старении повышается твердость, хрупкость, теряется эластичность. При высоких температурах (200–250 °C) происходит термическая деструкция – разложение органических полимеров, сопровождающееся испарением летучих веществ.

Ускоренное старение наблюдается при действии механических напряжений, когда не успевают протекать процессы релаксации напряжений, в результате чего ослабляются или нарушаются химические связи. При длительной работе резин в растянутом состоянии на их поверхности под действием атмосферного кислорода образуется хрупкая пленка, склонная к расслаиванию.

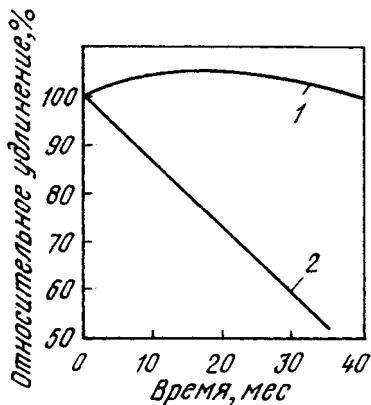
Для замедленного старения в полимерные материалы добавляют стабилизаторы. Обычно применяют стабилизаторы двух типов: термостабилизаторы (амины, фенолы) и светостабилизаторы (например, сажу).

Длительность эксплуатации стабилизированных полимеров значительно возрастает (рис. 28.4). Срок наступления хрупкости полиэтилена, стабилизированного сажой, составляет свыше 5 лет. Трубы из поливинилхлорида могут работать 10–25 лет.

Для определения механических свойств неметаллических материалов проводят статические испытания на растяжение, сжатие и изгиб; динамические испытания на удар; определение твердости, усталостной прочности, ползучести и др. С целью определения стойкости к старению проводят физико-механические испытания материалов после ускоренных климатических испытаний на фотостарение.

Рис. 28.4. Влияние длительности атмосферного старения на относительное удлинение поливинилхлоридного пластика (исходное удлинение принято за 100 %):

1 – стабилизированное состояние; 2 – не стабилизированное



Кроме того, существуют методы определения массы, толщины, плотности материала, а также специальные виды испытаний:

- для картона – на надлом, излом, продавливание, сжатие кольца, линейное сжатие;
- гофрированного картона, гофропласта – на торцевое и плоскостное сжатие, расслаивание, продавливание и пробой;
- резины – на стойкость при статической деформации сжатия;
- древесностружечных плит – на прочность и модуль упругости при изгибе, удельное сопротивление выдергиванию гвоздей и шурупов.

Сравнительные характеристики важнейших полимеров представлены в табл. 28.1.

Т а б л и ц а 28.1

Свойства некоторых полимеров

Полимер	Плотность, г/см ³	E , (20°С) ГПа	σ_v , МПа	Трещиностойкость (20 °С) K_{Ic} , МПа · м ^{1/2}	Полное удлинение ϵ , %	T_c , °С
Термопластичные						
Полиэтилен (низкой плотности)	0,92	0,15–0,24	7–17	1–2	90–800	0
Полиэтилен (высокой плотности)	0,96	0,55–1,0	20–37	2–5	15–100	30
Поливинилхлорид	1,39	2,4–3,0	40–60	2,4	2–30	80
Полипропилен	0,9	1,2–1,7	50–70	3,5	10–700	–20
Полистирол	1,06	3,0–3,3	35–68	2	1–2	100
Полиамид	1,14	2,0–3,5	60–110	3–5	60	70
Термореактивные						
Феноло-формальдегидная смола	1,4	8	35–55	–	0	–
Полиэстер	–	1,3–4,5	45–85	0,5	0	70
Эпоксидная смола	1,6	2,1–5,5	40–85	0,6–1,0	0	80

Полимеры (искусственные материалы) в соответствии с международным стандартом (ISO) обозначают условными символами, которые облегчают маркировку торговых изделий. Ниже в алфавитном порядке представлен ряд международных обозначений важнейших полимеров, применяемых в технике:

ABS	сополимер акрилонитрил-бутадиен-стирол	PP	полипропилен
AP	аминопласты	PPO	полиоксифенилен
CA	ацетат целлюлозы	PS	полистирол
CAB	ацетатобутират целлюлозы	PSO	полисульфон
EP	эпоксидная смола	PUR	полиуретан
FP	фенопласты (фенольные материалы)	PVAC	поливинилацетат
PA	полиамиды	PCV	поливинилхлорид
PC	поликарбонаты	SAN	сополимер стирол – акрилонитрил
PE	полиэтилен	SB	сополимер стирол – бутадиен
PTFE	политетрафторэтилен	SI	силиконы
PI	полиимиды	TS	искусственный материал
PMM	полиметилметакрилат	UP	ненасыщенные полиэстры
POM	полиформальдегид, полиоксиметилен		

Г л а в а 29

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ

29.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПЛАСТМАСС

Пластмассы – это синтетические материалы, получаемые на основе органических и элементоорганических полимеров. Свойства пластмасс определяются свойствами полимеров, составляющих их основу.

Пластмассы состоят из нескольких компонентов: связующего вещества, наполнителя, пластификатора и др. Обязательным компонентом является связующее вещество. Такие простые пластмассы, как полиэтилен, вообще состоят из одного связующего вещества.

Наполнителями служат твердые материалы органического и неорганического происхождения. Они придают пластмассам прочность, твердость, теплостойкость, а также некоторые специальные свойства, например антифрикционные или, наоборот, фрикционные. Кроме того, наполнители снимают усадку при прессовании.

Пластификаторы представляют собой нелетучие жидкости с низкой температурой замерзания. Растворяясь в полимере, пластификаторы повышают его способность к пластической дефор-

мации. Их вводят для расширения температурной области высокоэластического состояния, снижения жесткости пластмасс и температуры хрупкости.

В качестве пластификатора применяют сложные эфиры, низкомолекулярные полимеры и др. Пластификаторы должны оставаться стабильными в условиях эксплуатации. Их наличие улучшает морозостойкость и огнестойкость пластмасс.

В состав пластмасс могут также входить стабилизаторы, отвердители, красители и другие вещества.

Стабилизаторы вводят в пластмассы для повышения долговечности. Светостабилизаторы предотвращают фотоокисление, а антиокислители – термоокислительные реакции.

Отвердители изменяют структуру полимеров, влияя на свойства пластмасс. Чаще используют отвердители, ускоряющие полимеризацию. К ним относятся оксиды некоторых металлов, уротропин и др.

Специальные химические добавки вводят с различными целями; например, сильные органические яды-фунгициды – для предотвращения пластмасс от плесени и поедания насекомыми в условиях тропиков.

Смазывающие вещества (стеарин, олеиновая кислота) применяют для предотвращения прилипания пластмассы к оборудованию при производстве и эксплуатации изделий.

Красители и пигменты придают желаемую окраску пластмассам.

Для пластмасс характерны следующие свойства:

- низкая плотность (обычно $1,0\text{--}1,8\text{ г/см}^3$, в некоторых случаях до $0,02\text{--}0,04\text{ г/см}^3$);
- высокая коррозионная стойкость. Пластмассы не подвержены электрохимической коррозии, на них не действуют слабые кислоты и щелочи. Есть пластмассы, стойкие к действию концентрированных кислот и щелочей. Большинство пластмасс безвредны в санитарном отношении;
- высокие диэлектрические свойства;
- хорошая окрашиваемость в любые цвета. Некоторые пластмассы могут быть изготовлены прозрачными, не уступающими по своим оптическим свойствам стеклам;
- механические свойства широкого диапазона. В зависимости от природы выбранных полимеров и наполнителей пластмассы могут быть твердыми и прочными или же гибкими и упругими. Ряд пластиков по своей механической прочности превосходит чугун и бронзу. При одной и той же массе пластмассовая конструкция может по прочности соответствовать стальной;

- антифрикционные свойства. Пластмассы могут служить полноценными заменителями антифрикционных сплавов (оловянистых бронз, баббитов и др.). Например, полиамидные подшипники скольжения длительное время могут работать без смазки;
- высокие теплоизоляционные свойства. Все пластмассы, как правило, плохо проводят теплоту, а теплопроводность таких теплоизоляторов, как пено- и поропласты, почти в 10 раз меньше, чем у обычных пластмасс;
- высокие адгезионные свойства;
- хорошие технологические свойства. Изделия из пластмасс изготавливают способами безотходной технологии (без снятия стружки) – литьем, прессованием, формованием с применением невысоких давлений или в вакууме.

Недостатком большинства пластмасс является их невысокая теплостойкость (до 100–120 °С). В настоящее время верхний температурный предел для некоторых видов поднялся до 300–400 °С. Пластмассы могут работать при умеренно низких температурах (до –70 °С), а в отдельных случаях – при криогенных температурах. Недостатками пластмасс также являются их низкая твердость, склонность к старению, ползучесть, нестойкость к большим статическим и динамическим нагрузкам. Однако положительные свойства значительно превосходят их недостатки, что обуславливает высокие темпы роста ежегодного производства пластмасс.

По характеру связующего вещества пластмассы подразделяются на термопластичные (термопласты), получаемые на основе термопластичных полимеров, и термореактивные (реактопласты), т. е. неразмягчающиеся.

29.2. ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ ПЛАСТМАССЫ (ТЕРМОПЛАСТЫ)

Широкое применение находят термопластичные пластмассы на основе полиэтилена, полипропилена, полистирола, поливинилхлорида, фторопластов, полиамидов и других полимеров (табл. 29.1).

Полиэтилен имеет линейную структуру макромолекул $[-CH_2-CH_2-]_n$ и является продуктом полимеризации этилена. Свойства полиэтилена зависят от условий полимеризации. По способу изготовления различают полиэтилен низкой плотности (0,918–0,930 г/см³), получаемый полимеризацией при высоком давлении (ГОСТ 16337–77Е), и полиэтилен высокой плотности (0,946–0,970 г/см³), получаемый полимеризацией при низком давлении (ГОСТ 16338–85Е). Полиэтилен высокой плотности имеет степень кристалличности до 75–95 %. Чем выше плотность и степень кристалличности полиэтилена, тем выше его прочность,

Области применения некоторых термопластичных пластмасс

Пластмасса	Интервал рабочих температур, °С	Область применения
Полиэтилен высокого давления	-70 ... +70	Упаковка, ненагруженные детали машин и оборудования, футляры, покрытия, фольги
Полиэтилен низкого давления	-70 ... +80	То же
Полистирол	-40 ... +65	Оборудование радиотехники и фотографии, электроизоляция, пенящиеся изоляционные материалы (стиропиан)
Полипропилен	-20 ... +130	Трубы, детали автомобилей, элементы холодильников, емкости, упаковка
Поливинилхлорид	-40 ... +70	Химическое оборудование, трубы, профили, детали машин, элементы насосов и вентиляторов, упаковка, покрытие полов, искусственная кожа, оконные рамы и т. п.
Полиамид	-60 ... +100	Детали машин, канаты, шнуры, одежда
Полиметилметакрилат (органическое стекло)	-60 ... +100	Детали освещения и оптики, остекление в самолетостроении, на наземном и водном транспорте
Поликарбонаты	-100 ... +135	Точные детали машин и аппаратуры, радио- и электротехника, фотографические пленки и др.
Политетрафторэтилен (тефлон)	-269 ... +260	Химическая, электротехническая, машиностроительная (подшипники) промышленность

модуль упругости и теплостойкость. Разрушающее напряжение при растяжении полиэтилена низкой плотности составляет 10–17 МПа, полиэтилена высокой плотности – 18–35 МПа.

Полиэтилен имеет высокие диэлектрические свойства, практически не поглощает влагу. Он химически стоек к действию кислот, щелочей и растворителей, нетоксичен, легко сваривается, технологичен (поддается extrusion, литью, напылению, заливке т. д.), стоит недорого и сочетает высокую прочность с пластичностью. Недостатком полиэтилена является склонность к старению под действием ультрафиолетовых лучей.

Полиэтилен (ГОСТ 25951–83, ГОСТ 20477–86, ГОСТ 10354–82) выпускается в виде пленок толщиной 0,03–0,30 мм, шириной 1400 мм и длиной 30 м, а также в виде листов толщиной 1–6 мм и шириной до 1400 мм. Полиэтилен применяют для изоляции электропроводов и кабелей, в качестве упаковочного материала для пищевых продуктов, для защиты от коррозии магистральных нефте- и газопроводов, в качестве заменителя стекла, для изготовления предметов домашнего обихода, для защиты металлов от коррозии. Полиэтиленовые трубы могут работать при температурах до -60°C , они не подвержены почвенной коррозии. Из полиэтилена изготавливают крышки подшипников, уплотнительные прокладки, детали вентиляторов и насосов, гайки, шайбы, полые изделия вместимостью до 200 л, тару для хранения и транспортировки кислот и щелочей.

Полипропилен является полимером пропилена:
 $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-]_n$.

По сравнению с полиэтиленом полипропилен имеет более высокую механическую прочность и жесткость, большую теплоустойчивость и меньшую склонность к старению. Разрушающее напряжение при растяжении полипропилена достигает 25–40 МПа. Недостатком полипропилена является его невысокая морозостойкость (-20°C)

Детали из полипропилена изготавливают штамповкой, литьем под давлением, пневматическим и вакуумным прессованием; полиэтилен можно сваривать, напылять на металл, ткань, картон. Он легко подвергается механической обработке на токарных, фрезерных, сверлильных станках.

Полипропилен применяют для изготовления антикоррозионной футеровки резервуаров, труб и арматуры трубопроводов, электроизоляционных деталей, а также для изготовления деталей, применяемых при работе в агрессивных средах. Из полипропилена изготавливают корпусные детали автомобилей и корпуса аккумуляторов, прокладки, трубы, фланцы, водонапорную арматуру, пленки, пленочные покрытия бумаги и картона, корпуса воздушных фильтров, конденсаторы, вставки демпфирующих глушителей, зубчатые и червячные колеса, ролики, подшипники скольжения, фильтры масляных и воздушных систем, рабочие детали вентиляторов, насосов, уплотнения, детали приборов и автоматов точной механики, кулачковые механизмы, детали телевизоров, магнитофонов, холодильников, стиральных машин, изоляцию проводов и кабелей. Отходы при производстве полипропилена и обработавшие изделия из него используют для повторной переработки.

Полистирол (ГОСТ 20282–86Е) относится к числу наиболее известных и широко применяемых пластмасс. Его макромолекула имеет следующую формулу: $[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$.

Полистирол – твердый, жесткий, бесцветный, прозрачный, аморфный полимер, легко окрашиваемый в различные цвета. Обладает высокой водостойкостью, хорошей химической стойкостью в растворах солей, кислот и щелочей. По сравнению с другими термопластами более стоек к радиации. Недостатками полистирола являются повышенная хрупкость при ударных нагрузках, склонность к старению, невысокая тепло- и морозостойкость. Интервал рабочих температур от -40 до $+65$ °С. Полистирол применяют для изготовления деталей радио- и электроаппаратуры, предметов домашнего обихода, детских игрушек, трубок для изоляции проводов, пленок для изоляции электрических кабелей и конденсаторов, открытых емкостей (лотки, тарелки и др.), прокладок, втулок, светофильтров, крупногабаритных изделий радиотехники (корпуса транзисторных приемников), деталей электропылесосов (колодки, щелевые сопла, прокладки, ручки), мебельной фурнитуры, конструкционных изделий с антистатическими свойствами. Ударопрочным полистиролом (механическая смесь полистирола с каучуком) облицовывают пассажирские вагоны, салоны автобусов и самолетов. Из него изготавливают крупногабаритные детали холодильников, корпуса радиоприемников, телефонных аппаратов и др.

Его применяют для изготовления деталей машин и аппаратов, непосредственно контактирующих с пищевыми продуктами (молоком и молочными продуктами, вином, коньяком, шампанским и др.), а также для тары и упаковки. Его используют для изготовления пористых материалов.

В числе различных синтетических материалов широкое распространение получили так называемые *газонаполненные пластики*. Эти материалы разделяются на *пенопласты* и *поропласты*. У пенопластов микроскопические ячейки, наполненные газом, не сообщаются между собой, и плотность таких материалов, как правило, менее $0,3$ г/см³. Ячейки у поропластов сообщаются между собой, и их плотность несколько выше. Пенопласты и поропласты выпускаются на основе полистирола, поливинилхлорида и различных эфирных полимеров.

Пенопласт применяют в качестве теплоизоляционного слоя в конструкциях судовых трюмов, кузовов автофургонов, холодильных камер на объектах мясо-молочной и рыбной промышленности.

Пенополистирол получают из эмульсионного полимера пресовым и беспрессовым методами. Пенополистирол применяют для

теплоизоляции холодильников и торгового оборудования. Для производства изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, используют обычно суспензионный полистирол. При получении пенополистирола прессовым методом (пенополистирол марок ПС-1 и ПС-4) используют эмульсионный тонкодисперсный полистирол, смешивают его с порообразующим компонентом, прессуют, а затем вспенивают в специальных обогреваемых камерах. Если же пенополистирол получают беспрессовым методом из блочно-суспензионного стирола, он называется стиропор. Его полимеризацию проводят при 70 °С с непрерывным перемешиванием. Пенополистирол имеет структуру застывшей пены, он стоек к действию влаги, агрессивных минеральных сред (кроме концентрированной азотной кислоты). Пенополистирол, полученный беспрессовым методом, обладает более высокой химической стойкостью. Устойчив он также и в биологическом отношении – не гниет, стоек к действию грибов и бактерий, не повреждается грызунами.

Прочность пенополистирола зависит от размера, формы и прочности стенок пор. Механические свойства беспрессового пенополистирола ниже, чем прессового.

Пенополистиролы могут работать при температурах до 60–75 °С. Недостатком пенополистирола является присутствие в нем горючего порообразователя, например изопентана. Уменьшить или вовсе устранить эту опасность удастся путем введения антипиренов, например оскида сурьмы.

Пенополистирол применяется в различных отраслях промышленности как термо- и звукоизоляционный материал, в пищевой промышленности – для изоляции трюмов для хранения продуктов питания при температуре от –15 до –35 °С. Коэффициент теплопроводности пенополистирола близок к коэффициенту теплопроводности воздуха. Благодаря хорошим амортизационным свойствам и малой плотности пенополистирол используют в качестве упаковочного материала.

Пенопласт мипора изготавливается на основе эмульсионных карбамидоформальдегидных олигомеров. Он обладает исключительно малой плотностью (не более 0,02 г/см³; разрушающее напряжение при сжатии 2,2–5,0 МПа). Коэффициент теплопроводности мипоры близок к коэффициенту теплопроводности воздуха и равен 0,023 Вт/(м · К). Мипора в 10 раз легче пробки, имеет хорошую стойкость против горения. При контакте с пламенем мипора обугливается, но не загорается. В мипоре газонаполненные ячейки не сообщаются между собой. Это позволяет использовать мипору в качестве теплоизоляционного материала. Недостатками мипоры являются большая хрупкость и водопоглощение. Для уменьшения хрупкости к мипоре добавляют глицерин, но даже

это не всегда помогает. От проникновения влаги мипору защищают водонепроницаемыми пленками.

В последнее время в промышленности начинают все шире использовать *армированные* газонаполненные пластмассы, что позволяет сочетать малую плотность с высокой прочностью, т. е. повышать удельную прочность. Газонаполненные пластмассы армируют листами металла или листами более прочных газоненаполненных пластмасс.

Пластмассы на основе поливинилхлорида (ГОСТ 5960–72, ГОСТ 9639–71, ГОСТ 9998–80, ГОСТ 16214–86, ГОСТ 16272–79) имеют хорошие электроизоляционные свойства. Они стойки к воздействию химикатов, не поддерживают горения, атмосферо-, водо-, масло- и бензостойки. Поливинилхлорид имеет химическую формулу $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$. Непластифицированный поливинилхлорид называется *винипластом*. Винипласты имеют высокую механическую прочность и упругость, но сравнительно малопластичны. Винипласты стойки к воздействию почти всех минеральных кислот, щелочей и растворов солей. Их недостатками являются склонность к ползучести, низкая ударная вязкость, малая теплостойкость, резкая зависимость от температуры.

Винипласт выпускается в виде листов, прутков, труб. Винипластовые детали хорошо механически обрабатываются и хорошо свариваются. Из него изготавливают трубы для транспортировки воды, агрессивных жидкостей и газов, коррозионностойкие емкости, защитные покрытия для электропроводки, детали вентиляционных установок, теплообменников, шланги вакуум-проводов, защитные покрытия для металлических емкостей, изоляцию проводов и кабелей. Поливинилхлорид используют для получения пенопластов, линолеума, искусственной кожи, объемной тары, товаров бытовой химии, вибропоглощающих материалов в машиностроении и на всех видах транспорта, водо-, бензо- и антифризостойких трубок, прокладок и т. д.

Фторопласты (ГОСТ 21000–81, ГОСТ 10007–80Е, ГОСТ 14906–77, ГОСТ 25428–82) – полимеры фторпроизводных этиленового ряда. Фторопласты имеют прочность при растяжении 15–35 МПа, при изгибе 10–15 МПа; относительное удлинение при разрыве 250–350 %.

Наиболее широкое распространение получил фторопласт-4, или политетрафторэтилен (тефлон). Он имеет структурную формулу $[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$. Характеризуется высокой плотностью (2,1–2,3 г/см³), термо- и морозостойкостью. Интервал рабочих температур при эксплуатации изделий из фторопласта-4 составляет от –269 до +260 °С. Пленка из него не охрупчивается даже в среде жидкого гелия. Фторопласт-4 имеет хорошие диэлектрические

свойства и высокую коррозионную стойкость. По химической стойкости фторопласт-4 превосходит все известные материалы, включая золото и платину. Он стоек к воздействию всех минеральных и органических щелочей, кислот, органических растворителей, не набухает в воде, не смачивается жидкостями и вязкотекучими средами пищевых производств – тестом, патокой, вареньем и т. д. При температуре 260 °С невзрывоопасен, негорюч, при непосредственном контакте не оказывает влияния на организм человека, разрушается только под действием расплавленных щелочных металлов и элементарного фтора. Фторопласт-4 имеет низкий коэффициент трения и применяется для изготовления подшипников скольжения без смазки. Для уменьшения износа подшипников во фторопласт вводят 15–30 % наполнителя (графита, дисульфита молибдена, стеклянного волокна и др.).

Фторопласты широко применяются в электро- и радиотехнической промышленности, а также для изготовления химически стойких труб, кранов, мембран, насосов, подшипников, деталей медицинской техники, коррозионностойких конструкций, тепло- и морозостойких деталей (втулок, пластин, дисков, прокладок, сальников, клапанов), для облицовки внутренних поверхностей различных криогенных емкостей.

Полиамиды (ГОСТ 10589–87, ГОСТ 17648–83) включают группу известных термопластичных пластмасс (таких, как нейлон, капрон и др.). Макромолекула полиамида имеет структуру $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_y-\text{CO}-]_n$, где $x, y = 2-10$. Ориентированные полиамиды характеризуются высокой прочностью на растяжение (более 400 МПа), ударопрочностью, способностью к поглощению вибрационных нагрузок. Они имеют низкий коэффициент трения и могут использоваться в качестве подшипников как без смазки, так и при применении смазочных материалов. Полиамиды используют для изготовления конструкционных и электроизоляционных изделий, эксплуатируемых при температурах от –60 до +100 °С (зубчатые передачи, уплотнительные устройства, втулки, муфты, подшипники скольжения, лопасти винтов, стойкие к действию щелочей, масел, жиров и углеводов), технических изделий и товаров культурно-бытового назначения, антифрикционных покрытий металлов.

Полиуретаны – наиболее ценные и широко производимые промышленностью термопластичные полимеры. Полиуретаны содержат уретановую группу $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-$. Они характеризуются высоким модулем упругости, износостойкостью, вязким коэффициентом трения, стойкостью к вибрациям, атмосферостойкостью,

а также стойкостью к воздействию масла и бензина. Изделия из полиуретана можно эксплуатировать при понижении температуры до $-60 \dots -70^\circ\text{C}$. Волокна из полиуретана малогигроскопичны и имеют высокую химическую стойкость. Их используют для изготовления изоляции, фильтровальных и парашютных тканей.

Стекло органическое (плексиглас) (ГОСТ 9784–75Е, ГОСТ 10667–90Е, ГОСТ 15809–70Е, ГОСТ 17622–73Е) получают полимеризацией сложных эфиров метакриловой кислоты. Обычно применяют полиметилметакрилат, имеющий структурную формулу $[\text{—CH}_2\text{—C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)\text{—}]_n$.

Этот термопласт оптически прозрачен (светопрозрачность до 92 %), имеет низкую плотность, высокую атмосферостойкость, стоек к воздействию разбавленных кислот и щелочей, углеводородного топлива и смазок. Стекло органическое выпускается в виде листов толщиной до 25 мм. Его недостаток – низкая поверхностная твердость.

Поликарбонат – термопластичный полимер на основе дифенилпропана и фостена, выпускаемый под названием дифлон. Поликарбонат характеризуется низкой водопоглощаемостью и газопроницаемостью, хорошими диэлектрическими свойствами, высокой жесткостью, теплостойкостью и химической стойкостью, не имеет запаха и вкуса, физиологически безвреден, бесцветен, прозрачен, хорошо окрашивается. Стоек к световому старению и действию окислителей даже при нагреве до 120°C . Это один из наиболее ударопрочных термопластов, что позволяет использовать его в качестве конструкционного материала, заменяющего металлы. Из поликарбоната изготавливают шестерни, подшипники, корпуса, крышки, клапаны и другие детали, сосуды для транспортировки фруктовых соков, молока, вин и т. д. Его можно использовать в криогенной технике для работы в среде жидких газов.

Физико-механические свойства поликарбонатов улучшаются при введении в них армирующих волокон. Например, при введении в поликарбонат стекловолокна (до 30 %) его модуль упругости при растяжении увеличивается в 3 раза, а твердость по Бринеллю – в 1,5 раза. Теплостойкость материала также увеличивается, а термический коэффициент линейного расширения снижается в 3 раза, усадка материала уменьшается в 2 раза.

Армированные поликарбонаты с названием “Эстеран” нашли применение в производстве ответственных деталей машин, например подшипников качения, кулачков и т. д. Они сохраняют свои свойства и эксплуатационную надежность в интервале температур от -200 до $+110^\circ\text{C}$, а также в вакууме.

В нашей стране кроме стеклонаполненного поликарбоната хорошо зарекомендовали себя наполненные стекловолокном полипро-

пилен, полистирол и некоторые другие термопласты. Термопласты, армированные стекловолокном, имеют более высокие механические свойства и обеспечивают неизменность формы изделий в условиях повышенных температур. Производство таких термопластичных материалов с каждым годом растет на 25–30 %. Они применяются при изготовлении разнообразных деталей в электронной и электротехнической промышленности, оптическом и точном приборостроении, автомобилестроении, текстильном машиностроении и т. д.

29.3. ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ ПЛАСТМАССЫ (РЕАКТОПЛАСТЫ)

Основу всякого реактопласта составляет химически затвердевающая термореактивная смола – связующее вещество. Кроме того, в состав реактопластов входят наполнители, пластификаторы, отвердители, ускорители или замедлители и растворители. Наполнителями могут быть порошковые, волокнистые и гибкие листовые материалы. В качестве порошковых наполнителей используют молотый кварц, тальк, графит, древесную муку, целлюлозу. К пластмассам с порошковыми наполнителями относятся: *фенопласты* (ГОСТ 5689–79) и *аминопласты* (ГОСТ 9359–80). Из них изготавливают несиловые конструкционные и электроизоляционные детали (рукоятки, детали приборов, кнопки и т. д.), различные вытяжные и формовочные штампы, корпуса сборочных и контрольных приспособлений, литейные модели и другую оснастку.

Фенопласты (бакелиты, феноло-формальдегидные смолы) изготавливаются в соответствии со схемой, приведенной на рис. 29.1.

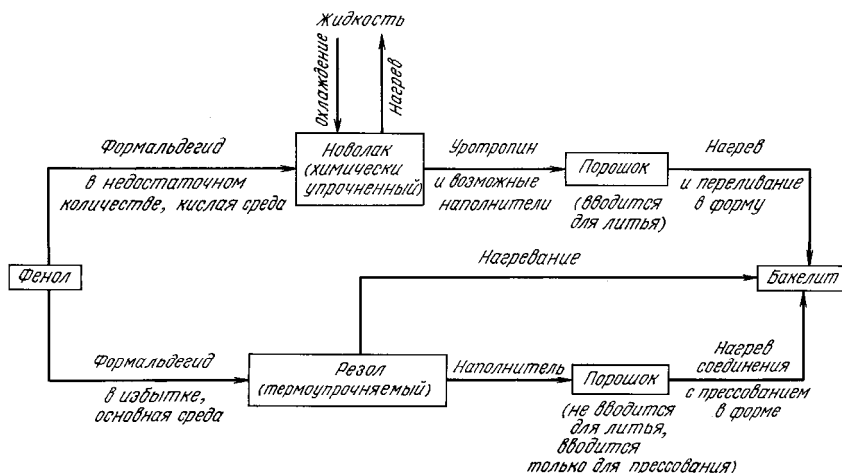
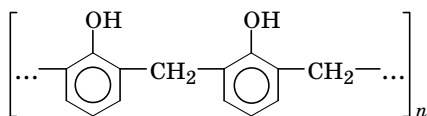


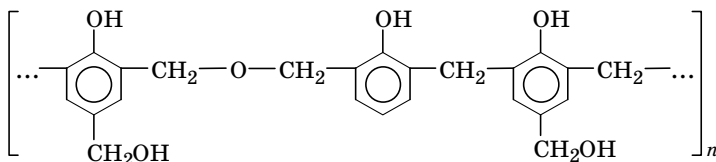
Рис. 29.1. Схема изготовления фенопластов

Фенопласты являются термоупрочняемыми пластмассами. Неупрочненные смолы получают при поликонденсации фенола с формальдегидом. Существует два основных типа феноло-формальдегидных смол: новолаки и резолы.

Неотвержденная новолаковая смола имеет структуру типа:



а неотвержденная резоловая смола – типа:



Для получения пластмассы с хорошими потребительскими свойствами в новолаки добавляют субстанцию (обычно уротропин), которая при нагревании разлагается с выделением формальдегида. Формальдегид, добавляемый к новолаковой смоле, образует упрочняющиеся гидроксиметильные группы.

Упрочнение термопластов в основном проводится в интервале температур 140–180 °С, но благодаря соответствующим добавкам кислот некоторые резолы можно отвердить уже при 25 °С и выше.

Резолы получают в спиртовых средах, применяя избыток формальдегида. Продукт содержит гидроксиметиленовые группы. Во время нагревания происходит необратимое упрочнение (реакция образования сетчатой структуры), поэтому резолы прессуют в формах.

Упрочненные феноло-формальдегидные смолы чаще носят название бакелитов. Эта пластмасса хорошо обрабатывается механически инструментами для обработки металла и может подвергаться полированию. Бакелит из новолаки имеет большую термостойкость (100–150 °С), чем бакелит из резола, но худшие диэлектрические свойства.

Бакелит трудногорюч, а после извлечения из пламени сразу гаснет. Горящий бакелит дает желтый цвет пламени, коптящий в зависимости от вида наполнителя. Остаток, извлеченный из пламени, твердый, разбухший, потрескавшийся и обугленный. В процессе горения выделяются фенол и формальдегид с характерным запахом.

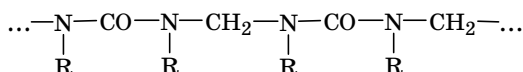
Бакелит стоек к воздействию разбавленных кислот и щелочей, а также большинства органических растворителей. Для склеива-

ния треснувших бакелитовых изделий можно применять нитроцеллюлозные клеи или жидкие фенольные смолы.

Из бакелита изготавливают изделия галантереи (пуговицы, пепельницы), электротехнические элементы (вилки, розетки), корпуса радио- и телефонных и аппаратов, детали стиральных машин, защитные шлемы, корпуса аккумуляторов, плиты, лаки, клеи.

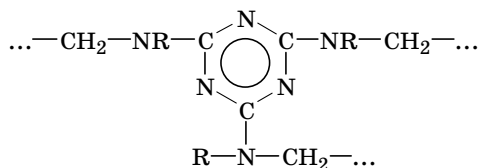
Аминопласты являются термоупрочняемыми пластмассами. К ним относятся карбамидо-формальдегидные смолы и меламина-формальдегидные смолы.

Карбамидо-формальдегидная неупрочненная смола имеет следующую структуру:



где R = H при мольном соотношении реагентов, R = H, CH₂OH при избытке формальдегида.

Меламина-формальдегидная неупрочненная смола имеет структуру:



где R = H, CH₂OH.

Неупрочненная смола получается при поликонденсации формальдегида с карбамидом (смола карбамидо-формальдегидная) или меламинам (смола меламина-формальдегидная). Эти смолы имеют реактивные группы —CH₂OH, которые под влиянием нагрева (или кислотных катализаторов) способны к конденсации, в результате которой смолы упрочняются (приобретают пространственную сетчатую структуру).

Упрочненные аминопласты твердые и жесткие. Их можно полировать и механически обрабатывать инструментами по металлу, они имеют хорошие электроизоляционные свойства, легко окрашиваются.

Теплостойкость упрочненных аминопластов около 100–120 °C. Образец, внесенный в огонь, начинает гореть не более чем через 1 минуту. Вынутый из пламени, он не гаснет, но горит медленно (в действительности горят наполнители, сама смола негорюча). Огонь имеет желтый цвет (меламиновая смола) или желтый с зеленовато-голубой каймой (карбамидная смола). Остаток после горения растресканный, разбухший и покрыт по краям характерным белым налетом. Во время горения отчетливо чувствуется запах формальдегида и карбамида.

Упрочненные аминопласты стойки к воздействию воды, кислот (в том числе серной и азотной), щелочей и органических растворителей. Для склеивания таких аминопластов можно применять феноло-формальдегидные или карбамидо-формальдегидные клеи.

Из аминопластов изготавливают клеи для дерева, электротехнические детали (розетки, выключатели) и галантерею, тонкие покрытия для украшения, лаки (так называемые печные), пенистые материалы.

Реактопласты с волокнистыми наполнителями представляют собой композиции, состоящие из связующего (смолы) и волокнистого наполнителя в виде очесов хлопка (волокниты), асбеста (асбоволокниты), стекловолокна (стекловолокниты).

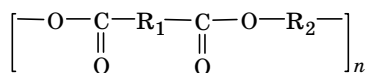
Волокниты применяют для изготовления деталей с повышенной устойчивостью к ударным нагрузкам, работающих на изгиб и кручение (втулок, шкивов, маховиков и др.).

Асбоволокниты обладают хорошими фрикционными (тормозными) свойствами и теплостойкостью, но по водостойкости и диэлектрической проницаемости уступают пластмассам с порошковым наполнителем.

Стекловолокниты негорючи, стойки к действию ультрафиолетовых лучей, химически стойки, имеют стабильные размеры. Некоторые марки стекловолокнитов применяются для изготовления силовых электротехнических деталей в машиностроении, а также крупногабаритных изделий простых форм (кузовов автомашин, лодок, корпусов приборов и т. п.). Стекловолокниты имеют высокие физико-механические характеристики и применяются для изготовления деталей высокого класса точности и сложной конфигурации. Стекловолокниты могут работать при температурах от -60 до $+200$ °С, имеют прочность при разрыве 80–500 МПа.

В качестве связующих смол волокнитов и стекловолокнитов применяются полиэфировые и эпоксидные смолы.

Полиэстры (полиэфировые, или полиэфирные смолы) имеют следующую структуру:



Полиэстры являются полимерами, полученными из полиосновных кислот (например, $\text{HOOC—R}_1\text{—COOH}$) и полигидроксильных спиртов (например, $\text{HO—R}_2\text{—OH}$) путем поликонденсации. Если группы R не содержат кратных связей, то речь идет о насыщенном полиэстре, чаще термопластичном, иногда упрочняемом (например, в случае применения тригидроксильного спирта). Если группы R содержат кратные связи, полиэстр является ненасыщенным и химически упрочняемым.

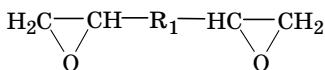
Перед отверждением смола имеет вид густого сиропа золотистого цвета. Отверждение проводят в форме при комнатной температуре после добавления инициатора (обычно перекись бензоила) в количестве около 4 %. Механические свойства отвержденного продукта зависят от строения исходной смолы и способа ее отверждения. Изделие может быть гибким, эластичным или твердым и хрупким. Твердые изделия можно подвергать механической обработке инструментами по дереву, а также полировать.

Термическая стойкость под напряжением отвержденных смол лежит в пределах 55–60 °С, а без нагрузки превышает 150 °С. Образец ламината (полиэстеровая смола со стеклотканью), помещенный в пламя, горит очень плохо. После извлечения из пламени чаще всего гаснет. После сгорания остается обугленный скелет стекловолокна.

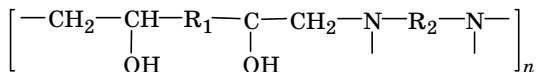
Отвержденные полиэстры нерастворимы в органических кислотах, в ацетоне легко растрескиваются.

Из полиэстров, упрочненных стекловолокном, изготавливают спасательные лодки, части автомобилей, мебель, корпуса планеров и вертолетов, гофрированные плиты для крыш, плафоны ламп, мачты для антенн, лыжи и палки, удочки, защитные каски и т. п. В виде текучих смол полиэстры применяют для заливки частей электронной аппаратуры, мумификации анатомических препаратов, изготовления лаков и т. п.

Эпоксидные смолы имеют следующую структуру:
смола неотвержденная



смола отвержденная



Неотвержденные эпоксидные смолы получают реакцией поликонденсации эпоксидов (эпихлоргидрина) с дифенилолпропаном (дианом). Процесс отверждения является реакцией суммирования (полиприсоединение), в которой роль отвердителя играет полиамин.

Характерной чертой эпоксидных смол является совершенная прилипаемость почти ко всем пластмассам, к металлам; они имеют хорошие механические и электрические свойства.

Термостойкость под напряжением упрочненных эпоксидов лежит в пределах 55–120 °С в зависимости от вида упрочнителя, а без нагрузки превышает 150 °С. Упрочненная эпоксидная смола

горит в огне так же, как и полиэстровые ламинаты: она трудно загорается, после чего начинает коптить. В отличие от полиэстра эпоксидная смола сильно пахнет во время горения.

Эпоксидные смолы служат для изготовления лаков, клеев, а также производства ламинатов.

Большую группу реактопластов составляют слоистые пластмассы, которые содержат листовые наполнители, уложенные слоями. В качестве наполнителей для слоистых пластиков используют материалы органического (бумагу, картон, хлопчатобумажные ткани, древесный шпон, ткани из синтетических волокон) и неорганического (асбестовую бумагу, стеклянную ткань, ткань из кварцевых или кремнеземных волокон) происхождения. В зависимости от вида наполнителя различают следующие слоистые пластики: гетинакс, текстолит, стеклотекстолит, древесно-слоистые пластики. Связующими при производстве слоистых пластиков служат феноло-формальдегидные, эпоксидные, кремнийорганические и некоторые другие смолы.

Свойства слоистых пластиков зависят от соотношения компонентов (наполнителя и связующего), характера подготовки наполнителя, режимов прессования и термообработки и других технологических факторов. Благодаря слоистому расположению армирующего наполнителя слоистые пластики обладают анизотропией механических, физических и диэлектрических свойств.

Механические свойства слоистых пластиков определяются прежде всего видом используемого наполнителя. Наибольшей механической прочностью обладают слоистые пластики на основе стеклянной ткани или стеклянных жгутов. Эти материалы, а также слоистые пластики на основе асболоволоконистых наполнителей имеют более высокую теплостойкость по сравнению с теплостойкостью пластиков на основе органических наполнителей.

Физические и диэлектрические свойства слоистых пластиков зависят в основном от типа используемого полимерного связующего.

Пластик на основе бумаги – *гетинакс* (ГОСТ 2718–74) – применяют в качестве электроизоляционного материала, работающего длительно при температурах от -65 до $+105$ °С, а также как конструкционный и декоративный материал. Гетинаксы широко применяют в электрических машинах, трансформаторах (в качестве высоковольтной изоляции) и других аппаратах, при производстве телефонной арматуры, в радиотехнике (для изготовления печатных схем). Из гетинакса изготавливают панели, щитки, прокладки, крышки, шайбы, малонагруженные изделия и т. д.

Древесно-слоистые пластики (ДСП) используют при изготовлении мебели, для внутренней облицовки пассажирских поездов,

судов, самолетов, при строительстве – в качестве облицовочного материала.

ДСП обычно изготавливают в форме плит или тонких листов. Их получают горячим прессованием лущеного древесного шпона, пропитанного полимерным связующим. При производстве ДСП чаще используют березовый или буковый шпон, в качестве связующего используют водно-спиртовые растворы олигомеров. Древесно-слоистые пластики выпускают различных марок и маркируют ДСП-А, ДСП-Б, ДСП-В и т. д. Они различаются направлением волокон шпона в различных слоях. В ДСП-А – во всех слоях волокна шпона расположены параллельно (иногда четыре слоя с параллельным расположением волокон чередуются с одним слоем, повернутым на $20\text{--}25^\circ$). В ДСП-Б расположение слоев смешанное. Через каждые 5–20 слоев с параллельным расположением волокон укладывают слой, повернутый на 90° . В ДСП-В осуществляется звездообразная укладка слоев, при которой соседние слои волокон смещают на 30° . Максимальной прочностью в продольном направлении ($\sigma_b = 280$ МПа) обладает ДСП-А. ДСП-Б имеет прочность, одинаковую во взаимно перпендикулярных направлениях (140 МПа).

ДСП обладают хорошими антифрикционными свойствами. В некоторых случаях они заменяют высокооловянистую бронзу, баббит, текстолит. Химическая стойкость ДСП не очень высока, но выше, чем у обычной древесины. Теплостойкость ДСП достигает 140°C . Их недостатком является набухание, обусловленное поглощением воды.

Пластики на основе хлопчатобумажных тканей – *текстоли-ты* (ГОСТ 2910–74) – применяют для изготовления различных конструкционных деталей, электроизоляционного материала, вкладышей подшипников прокатного оборудования, прокладок, герметизирующих фланцевые соединения. Текстолитовые детали могут работать не только в воздушной среде, но и в масле, керосине или бензине и т. д. Текстолит производят в виде листов, плит, стержней и трубок. Температура эксплуатации изделий из текстолита от -60 до $+60^\circ\text{C}$.

Стеклотекстолитами (ГОСТ 10292–74Е, ГОСТ 12652–74) называют слоистые пластики на основе тканых стекловолоконистых материалов. Они характеризуются высокой тепло- и хладостойкостью, стойкостью к действию окислителей и других химически активных реагентов, высокими механическими свойствами. Стеклотекстоли-ты применяют для изготовления крупногабаритных изделий, радиотехнических и электроизоляционных деталей, длительное время работающих при температуре 200°C и кратковременно – при 250°C . Стеклопластики являются конструкционными

Свойства некоторых термореактивных пластмасс

Вид пластмассы	Плотность, г/см ³	Прочность при растяжении, МПа	Интервал рабочих температур, °С	Области применения
Фенопласт	1,7	30	–60 ... +140	Малонагруженные детали, корпуса приборов, панели, электроизоляционные детали
Аминопласт	1,8	80	–60 ... +130	Детали осветительной аппаратуры, электротехнические и электроизоляционные детали, изделия бытового назначения
Волокнит	1,6	50	–60 ... +200	Шкивы, маховики, втулки, диски, кожухи, детали с повышенными антифрикционными свойствами
Текстолит	1,3	95	–40 ... +160	Шестерни, втулки, подшипники скольжения, конструкционные и электроизоляционные детали
Асботекстолит	1,6	90	–60 ... +250	Тормозные и фрикционные устройства, лопадки ротационных бензонасосов, детали теплозащиты и теплоизоляции

материалами, применяемыми для изготовления силовых изделий в различных отраслях техники (несущих деталей летательных аппаратов, кузовов и кабин машин, железнодорожных вагонов, корпусов лодок, судов и т. п.).

В табл. 29.2 приведены свойства, области применения и интервал рабочих температур некоторых термореактивных пластмасс.

Г л а в а 30

РЕЗИНЫ

Резинотехнические изделия получают при специальной термической обработке (вулканизации) прессованных деталей из сырой резины, являющейся смесью каучука с серой и другими добавками (табл. 30.1).

Основные типы резин и характеристики каучуков

Вид резины	Вид каучука	Плотность, г/см ³	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	δ , %	Удлинение после разрыва, %	Область рабочих температур, °С
Общего назначения	Натуральный (НК)	0,91	29	650	32	–50 ... +130
	Бутадиеновый синтетический (СКБ)	0,91	17	470	60	–50 ... +150
	Изопреновый синтетический (СКИ)	0,91	30	700	28	–50 ... +130
Специального назначения:						
бензомаслостойкая	Бутадиен-нитрильный (СКН)	0,96	26	600	20	–40 ... +170
теплостойкая	Силоксановый (СКТ)	1,85	6	250	4	–70 ... +300
теплохимически-стойкая	Фторкаучук (СКФ)	1,85	17	200	8	–40 ... +300
морозостойкая	Бутадиенметилстирольный (СКМС) и бутадиен-стирольный (СКС)	0,94	31	800	16	–80 ... +130

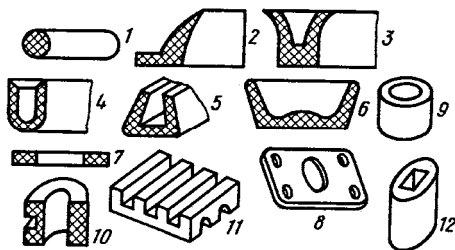
Резина состоит из смеси каучука (основа), наполнителя (сажа, оксид кремния, оксид титана, мел, барит, тальк), мягчителя (канифоль, вазелин), противостарителя (парафин, воск) и агентов вулканизации (сера, оксид цинка).

Главным исходным компонентом резины, придающим ей высокие эластические свойства, является каучук. Каучуки бывают натуральные (НК) и синтетические (СК). Натуральный каучук получают коагуляцией латекса (млечного сока) каучуконосных деревьев, растущих в Бразилии, Юго-Восточной Азии, на Малайском архипелаге. Синтетические каучуки (бутадиеновые, бутадиен-стирольные и др.) получают методами полимеризации. Впервые синтез бутадиенового каучука полимеризацией бутадиена, полученного из этилового спирта, осуществлен в 1921 г. русским ученым С. В. Лебедевым. Разработаны методы получения синтетических каучуков на основе более дешевого сырья, например нефти и ацетилена.

Каучуки являются полимерами с линейной структурой. При вулканизации они превращаются в высокоэластичные редкосетчатые материалы – резины. Вулканизирующими добавками служат сера и другие вещества. С увеличением содержания вулканизатора (серы)

Рис. 30.1. Разновидности резино-вых деталей:

1–5 уплотнительные профили; 6 – чашечная манжета; 7–11 – уплотнительные прокладки; 12 – втулка



сетчатая структура резины становится более частой и менее эластичной. При максимальном насыщении серой (до 30–50 %) получают твердую резину (эбонит), при насыщении серой до 10–15 % – полутвердую резину. Обычно в резине содержится 5–8 % S. Для ускорения вулканизации вводят ускорители, например оксид цинка.

Кроме серы в состав резин входят наполнители, пластификаторы, противостарители и красители.

Введение этих компонентов позволяет существенно менять специальные свойства резины, увеличивая ее износо-, морозо-, масло- и бензостойкость. Резиновые изделия часто армируют тканью или металлической сеткой. Для улучшения адгезии металлической арматуры к резине на поверхность металла наносят клеящую пленку.

Резина имеет высокие эластические свойства, высокую упругость и сопротивляемость разрыву. Кроме того, резина обладает малой плотностью, высокой стойкостью против истирания, химической стойкостью, хорошими электроизоляционными свойствами.

Совокупность химических, физических и механических свойств позволяет использовать резиновые материалы для амортизации, демпфирования, уплотнения, герметизации, химической защиты деталей машин, при производстве тары для хранения масла и горючего, различных трубопроводов (шлангов), для изготовления покрышек и камер колес автотранспорта, декоративных изделий и т. д. Номенклатура резиновых изделий чрезвычайно разнообразна.

В зависимости от условий эксплуатации различают резины общего и специального назначения. Резины общего назначения применяют для изготовления камер и шин, ремней, транспортных лент, рукавов, изоляции кабелей

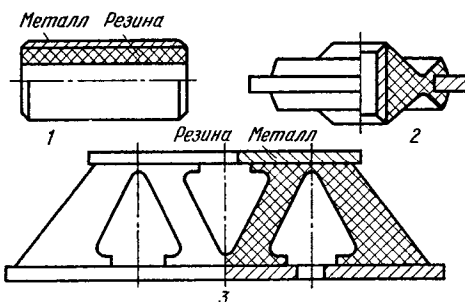


Рис. 30.2. Резинометаллические детали:

1 – подшипник; 2 – пластинчатый амортизатор; 3 – амортизатор «ферма»

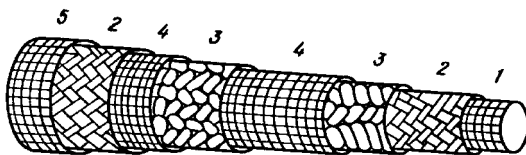


Рис. 30.3. Конструкция рукава высокого давления с металлической оплеткой:

1 – внутренний резиновый слой; 2 – хлопчатобумажная оплетка; 3 – металлическая оплетка; 4 – резиновый слой; 5 – наружный резиновый слой

и проводов, производства товаров народного потребления и др. Из резин специального назначения различают бензомаслостойкие, морозостойкие, теплостойкие, стойкие к действию агрессивных сред. Нижней границей рабочих температур резин специального назначения является температура до -80°C , резин общего назначения – до $-35 \dots -50^{\circ}\text{C}$.

На рис. 30.1–30.4 показаны уплотнительные и прокладочные резиновые детали, резинометаллические детали, рукав высокого давления с металлической оплеткой и камерная пневматическая шина.

В последнее время остро стоит вопрос об очистке территории наших городов от свалок старой резиновой продукции, которая в ходе длительного, иногда в течение десятков лет, хранения выделяет в атмосферу и в почву значительное количество вредных химических соединений.

На автопредприятиях страны, шиноремонтных заводах, в портах находятся десятки миллионов вышедших из строя автомобильных шин. Их утилизация практически не осуществляется, поскольку при сжигании в атмосферу выделяется значительное количество экологически вредных веществ, а стоимость механической утилизации весьма высока. В то же время продукт вторичной переработки шин – резиновая крошка различной дисперсности применяется в различных отраслях техни-

ки: при строительстве дорог, в качестве тепло- и звукоизоляторов и т. д. Особенно широко резиновая крошка используется в странах Западной Европы и Юго-Восточной Азии, где она производится в основном методом механического измельчения.

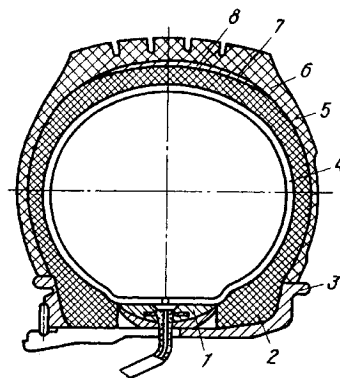


Рис. 30.4. Разрез камерной пневматической шины:

1 – ободная лента; 2 – борт; 3 – обод; 4 – резиновая покрывка; 5 – резинокордная покрывка; 6 – каркас; 7 – протектор; 8 – брекер

КЛЕЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Клеями называют сложные вещества на основе полимеров, способные при затвердевании образовывать прочные пленки, хорошо прилипающие к различным материалам. По сравнению с другими видами соединений (клепкой, сваркой, механическим креплением) клеевые соединения имеют ряд преимуществ. Клеи позволяют соединять разнородные материалы (металл, керамику, пластмассу, дерево) в различных сочетаниях. Клеевые швы атмосферостойки, не подвержены коррозии, позволяют обеспечивать герметичность соединений. Масса конструкции при клеевой сборке почти не увеличивается, отсутствуют снижающие прочность и являющиеся концентраторами напряжений отверстия под болты, заклепки, гвозди. Во многих случаях клеевое соединение металлических и неметаллических материалов является единственным возможным решением, обеспечивающим высокую прочность конструкции. Клеи могут выдерживать высокие и низкие температуры, сохраняя достаточную прочность соединения.

Недостатки клеевых соединений – сравнительно невысокая теплостойкость при длительной эксплуатации и низкая прочность при несимметричном нагружении и неравномерном отрыве.

Работоспособность клеевых соединений зависит прежде всего от процессов адгезии и когезии. Адгезия характеризует прочность сцепления клеевой пленки со склеиваемой поверхностью, когезия – прочность собственно клеевого слоя.

Для приготовления клеев используют термопластичные или термореактивные полимеры. Клеи на основе термопластичных полимеров дают менее прочные соединения и используются ограничено, обычно для склеивания материалов, не подвергающихся тепловому воздействию (бумаги, картона, тканей). С повышением температуры клеевой слой размягчается и склеенные поверхности разъединяются. Клеи на основе термореактивных полимеров, содержащие также отвердители и ускорители процессов отверждения, наполнители и пластификаторы, дают более прочные соединения. Клеи этой группы могут быть холодного и горячего отверждения. Клеи холодного отверждения смешиваются с отвердителями и ускорителями непосредственно перед процессом склеивания. Клеи горячего отверждения приготавливаются на заводе-изготовителе, поставляются потребителю в готовом виде и могут храниться несколько месяцев.

К группе клеев на основе термореактивных смол относятся феноло-формальдегидные клеи. При наличии в их составе ускор-

телей процесса (например, сульфоконтакта) эти клеи отверждаются даже при комнатной температуре за несколько часов. К таким клеевым составам относятся клеи Б-3, Ф-9 и др. В тех случаях, когда применение ускорителя, обладающего кислотными свойствами, может привести к частичной деструкции склеиваемого материала (например, древесины, фанеры), рекомендуется вместо феноло-формальдегидного клея применять резорцино-формальдегидный клей, например ФР-12.

Для склеивания изделий из древесины, работающих в условиях умеренной влажности, применяют клеи на основе водных растворов мочевино-формальдегидных смол, например клей КМ-12. В качестве ускорителей в этих клеях холодного отверждения используются хлорид аммония или хлорид цинка, а также слабые органические кислоты. Феноло-формальдегидные клеевые соединения водостойки.

На базе феноло-формальдегидных смол создана гамма универсальных клеев. В их число входят следующие: клей БФ (феноло-формальдегидная смола, модифицированная бутваром); клей ВК-32-ЭМ (продукт взаимодействия феноло-формальдегидной и эпоксидной смол); клей ВК-32-200 (феноло-формальдегидная смола и синтетический каучук); клей ВС-350 (феноло-формальдегидная смола, полиацеталь, полисилоксан) и др.

Из перечисленных групп клеев наибольшую прочность склейки до температур 140–150 °С обеспечивают феноло-формальдегидно-эпоксидные клеи.

Наиболее теплостойкими и достаточно прочными являются соединения, обеспечиваемые клеями ВК-32-250, ВС-350. Эти соединения могут длительное время работать при температурах 250–300 °С.

Из клеев на основе термореактивных полимеров наиболее широкое применение находят клеи на основе эпоксидных смол. Их применяют для склеивания различных металлов, металлических и неметаллических материалов. Клеи на эпоксидной основе могут работать в широком температурном интервале. Отдельные марки таких клеев выдерживают воздействие температур от –253 до +800 ... +1000 °С. Клеи на эпоксидной основе длительно сохраняют прочность в условиях эксплуатации, обеспечивают вакуумную плотность соединений и стойкость к циклическому температурному воздействию. Их существенными преимуществами являются низкая (до 2 %) усадка при отверждении, высокая адгезия к большинству конструкционных материалов и небольшой объем газовыделений в вакууме. Эти свойства позволяют широко использовать клеи на основе эпоксидных смол при склеивании холодильного и криогенного оборудования.

Эпоксидные клеи холодного отверждения применяют для склеивания древесины, многих пластмасс, керамики и резины с металлом.

Эпоксидные клеи горячего отверждения применяют для склеивания металлических конструкций и изделий из стеклопластика.

Эпоксидные клеи с наполнителем применяют в качестве шпатлевки, устраняющей дефекты металлического литья, а также неровности металлических, керамических и деревянных изделий.

По внешнему виду клеи обычно могут быть в жидком состоянии, в виде паст или пленок (фольг), часто армированных полиамидной тканью или другим синтетическим материалом.

Широкое распространение получили пленочные клеи на эпоксидной основе, использование которых позволяет получать не только прочные клеевые соединения, но и дает существенные технологические преимущества. При применении пленочных клеев часто используют армирующие материалы – полиамидные, стеклянные и другие синтетические ткани.

Кроме клеев на эпоксидной основе, широко используют кремнийорганические, алюмохромфосфатные клеевые композиции, а также полиуретановые (ПУ-2; ВК-20), резиновые и некоторые другие клеи.

Полиуретановая клеевая пленка газонепроницаемая, масло-, бензо- и водостойкая. Она обладает высокой адгезией и морозостойкостью, поэтому полиуретановые клеи используются также в качестве герметиков.

Для склеивания резиновых изделий между собой, а также металла с резиной, применяются резиновые (каучуковые) клеи 88, Б-10, КР-5-18, лейконат.

Резиновый клей удобен для употребления тем, что он вулканизируется на холоду и это клеевое соединение обладает удовлетворительной прочностью и мало набухает в масле и бензине.

К числу наиболее распространенных герметиков для металлических изделий относится тиоколовый каучук (тиокол). Он вулканизируется при комнатной температуре. Вулканизатором в большинстве случаев является пероксид марганца, а активатором – дифенилгуанидин. Отвержденная пленка масло-, водо- и бензостойка, выдерживает длительное время при контакте с кислородом воздуха и сохраняет высокую прочность при температуре до 130 °С.

Существенным недостатком тиоколового каучука является его низкая адгезия к металлу, поэтому при его использовании требуется создавать подложку из резинового клея. Этот недостаток отсутствует у жидкого тиокола (герметик ВТУР), в состав которого входит диизоцианат.

Для герметизации отсеков ракет, самолетов и другой техники, работающей при температурах 150–250 °С и не соприкасающейся с маслами и топливом, применяются полисилоксаны с отвердителями, обеспечивающими их отверждение при комнатной температуре (кремний- и оловоорганические соединения). Существенным недостатком этих герметиков является малая адгезия к металлу, даже в случае нанесения специального подслоя.

Для отсеков, работающих при 150–250 °С и соприкасающихся с маслом и топливом, применяются фторорганические герметики.

Полисилоксановые и фторорганические герметизирующие пленки не разрушаются при длительном воздействии на них кислорода и озона; они сохраняют эластичность при низких температурах (до –60 °С); имеют высокую водостойкость.

Технологически удобны для использования в качестве герметика растворы феноло-формальдегидных смол, совмещенных с нитрильным каучуком, например ВГК-18. Этот герметик не требует вулканизировать: он обладает удовлетворительной адгезией к металлическим поверхностям, а герметизирующая пленка сохраняет прочность до 100 °С, обеспечивает достаточную прочность и обладает масло- и бензостойкостью.

На основе жидких полиуретановых, карбоксилатных, фторированных каучуков разработан способ герметизации вакуумированных узлов (пропускных) в криогенных условиях. В радиотехнике применяют галлиевые клеи (клеи-припой). Соединение, полученное с помощью такого клея, имеет хорошую тепло- и электропроводность, достаточно высокую прочность и эксплуатационную стабильность в интервале температур от –196 до +800 °С.

Склеиваемые поверхности должны быть механически очищены, например наждачной бумагой, пескоструйной обработкой, и обезжирены (спиртом, ацетоном). Толщина пленки клея должна составлять 0,1–0,6 мм. Маленькая толщина грозит нарушением сплошности пленки, большая – уменьшает прочность соединения.

Г л а в а 32

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Лакочерасочные материалы представляют собой многокомпонентные составы, в жидком состоянии наносимые на поверхность изделий и высыхающие с образованием пленок, удерживаемых силами адгезии. Высохшие пленки называют лакокрасочными покрытиями. Назначение лакокрасочных покрытий – защита металлов от коррозии, дерева и тканей – от гниения и на-

бухания. Кроме того, они служат декоративным целям, придавая изделиям желаемый внешний вид. В некоторых случаях покрытия могут иметь специальные свойства: электроизоляционные, теплозащитные, светостойкие и др. Защитные покрытия в несколько раз увеличивают срок службы аппаратуры, металлоконструкций и оборудования.

Основными требованиями, предъявляемыми к лакокрасочным покрытиям, являются высокая адгезия к защищаемым поверхностям; близкие значения температурных коэффициентов линейного расширения покрытия и металла; высокая плотность, беспористость, водо- и газонепроницаемость; высокая эластичность пленки при достаточной твердости и механической прочности; теплостойкость, химическая стойкость и светостойкость.

Качество и срок службы лакокрасочных покрытий зависят от их состава, природы окрашиваемого материала, подготовки поверхности, технологии и качества нанесения покрытия. Характеристики и области применения некоторых лакокрасочных материалов приведены в табл. 32.1.

Основные компоненты лакокрасочных материалов – пленкообразователи, растворители и пигменты.

Пленкообразователи сообщают лакокрасочным материалам способность к образованию пленки и определяют ее основные свойства. Пленкообразующими веществами могут быть высыхающие растительные масла, синтетические смолы и эфиры целлюлозы. Различают неотверждаемые термопластичные и отверждаемые термореактивные пленкообразователи.

Растворителями лакокрасочных материалов служат скипидар, уайт-спирит, ацетон, спирты. Растворители подбирают в зависимости от пленкообразующего вещества: для масел используют скипидар и уайт-спирит; для смол – спирты, ацетон и ароматические углеводороды типа бензола и толуола, для эфиров целлюлозы – ацетон. Растворители при сушке полностью улетучиваются. Для ускорения высыхания покрытий применяют каталитически действующие сиккативы, представляющие собой растворы оксидов или солей кобальта, цинка, свинца, марганца в растительном масле.

Пигменты (или красители) применяют для получения определенного цвета лакокрасочного материала. Одновременно пигменты улучшают адгезию, повышают антикоррозионные свойства и водостойкость пленок. По химическому составу они представляют собой оксиды или соли металлов (охра, железный сурик, цинковые и титановые белила), порошки алюминия, цинка и элементарного углерода (графит, сажа). Используют также пигменты органического происхождения (пигмент алый и др.), придающие покрытиям красивые яркие тона.

Характеристики и области применения некоторых лакокрасочных материалов

Лакокрасочные материалы	Обозначение	Основные пленкообразующие вещества	Характеристика	Покрываемые материалы и изделия
Масляные	МА	Масла растительные, олифы натуральные, «оксоль» и комбинированные	Атмосферостойкие. Для внутренних и внешних работ	Деревянные и металлические конструкции, вагоны, аппараты
Глифталевые	ГФ	Смолы алкидные глицерофтальатные (глифтали)	Атмосферо- и маслостойкие	Сельхозмашины, тракторы, подъемно-транспортные машины
Нитроцеллюлозные	НЦ	Нитроглифтали, смолы нитроцеллюлозоуретановые, нитроаминоформальдегидные	Атмосферо-, масло- и бензостойкие	Металлические детали, кузова автомашин и тракторов
Эпоксидные	ЭП	Смолы эпоксидные, алкидно-эпоксидные, нитроцеллюлозо-эпоксидные	Атмосферостойкие. Для внутренних и внешних работ. Стойкие к воздействию масла, бензина и воды	То же
Перхлорвиниловые	ХВ	Смолы перхлорвиниловые и винилхлоридные	Атмосферо- и химически стойкие. Выдерживают кратковременное воздействие масла, воды	Металлические поверхности химической аппаратуры
Кремнийорганические	КО	Смолы кремнийорганические	Термостойкие до 200–300 °С. Химически- и водостойкие	Машины и оборудование

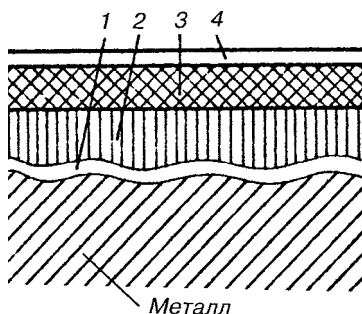
Для удешевления лакокрасочных материалов в них добавляют наполнители. Наполнителями служат мел, каолин, тальк и другие вещества. Применение в качестве наполнителей слюды и асбеста способствует повышению термостойкости покрытий.

В зависимости от состава и назначения лакокрасочные материалы делятся на лаки, краски (в том числе эмали), грунты и шпаклевки.

Лаком называют раствор пленкообразующих веществ в органических растворителях или в воде, образующий после высыхания твердую прозрачную однородную пленку. Лаки используют

Рис. 32.1. Схема системы лакокрасочного покрытия:

1 – грунт; 2 – шпаклевка; 3 – эмаль; 4 – покрывной лак



для получения прозрачных покрытий, защищающих поверхность от внешней среды. Иногда лаки наносят на слой краски для большего блеска покрытия.

Грунтами, шпаклевками и красками называют пигментированные лаки и олифы – высыхающие масла с добавкой сиккатива, являющегося катализатором высыхания. Краски, изготовленные на лаках, называют эмалями, а на олифах – масляными красками.

Грунты являются нижними слоями покрытия. Они обеспечивают прочную адгезию с окрашиваемой поверхностью. В качестве пигмента в грунтах применяют соли хромовой кислоты, свинцовый или железный сурик, цинковые белила и др.

Шпаклевкой называют густую и вязкую массу, состоящую из смеси пигментов с наполнителями в связующем веществе. Шпаклевки применяют для сглаживания неровностей поверхности изделий. Они имеют значительно большую вязкость, чем остальные лакокрасочные материалы за счет более высокой концентрации пигмента и наполнителя.

Надежность защиты поверхности изделий обычно достигается использованием многослойных покрытий. Сочетание слоев последовательно нанесенных лакокрасочных материалов различного целевого назначения (грунта, шпаклевки, краски, лака) называется системой покрытия (рис. 32.1). Общее число слоев составляет от 2–6 до 14. Толщина каждого слоя грунта, эмали, лака составляет 10–26 мкм, шпаклевки – до 1 мм. Выбор грунта производится с учетом окрашиваемого материала и покрывного материала. Покрывной материал выбирают в зависимости от условий эксплуатации и требуемого внешнего вида изделия.

Г л а в а 33

СТЕКЛО

Стекло – это однородное аморфное вещество, получаемое при затвердевании расплава оксидов. В составе стекла могут присутствовать оксиды трех типов: *стеклообразующие, модифици-*

рующие и промежуточные. Стеклообразующими являются оксиды кремния, бора, фосфора, германия, мышьяка. К модифицирующим оксидам, введение которых понижает температуру плавления стекла и существенно меняет его свойства, относятся оксиды щелочных (Na, K) и щелочноземельных (Ca, Mg, Ba) металлов. Промежуточными являются оксиды алюминия, свинца, титана, железа. Они могут замещать часть стеклообразующих оксидов. Стеклообразующий каркас стекла представляет собой непрерывную пространственную решетку, в узлах которой расположены ионы, атомы или группировки атомов (рис. 33.1). Химический состав стекла можно изменять в широких пределах. Поэтому и свойства стекла могут быть различными.

По химическому составу в зависимости от природы стеклообразующих оксидов различают *силикатное, алюмосиликатное, боросиликатное, алюборосиликатное* и другие виды стекла.

В зависимости от содержания модификаторов стекло может быть щелочным и бесщелочным.

По назначению различают строительное (оконное, стеклоблоки), бытовое (стеклотара, посуда) и техническое (оптическое, электротехническое, химическое и др.) стекло.

Структура и свойства стекла определяются его химическим составом, условиями варки, охлаждения и обработки.

Стекло – термопластичный материал, при нагреве оно постепенно размягчается и переходит в жидкость. Плавление происходит в некотором температурном интервале, величина которого зависит от химического состава стекла. Ниже температуры стеклования T_c стекло приобретает хрупкость. Для обычного силикатного стекла $T_c = 425\text{--}600^\circ\text{C}$. Выше температуры плавления стекло становится жидкостью. При этих температурах стекломасса перерабатывается в изделия.

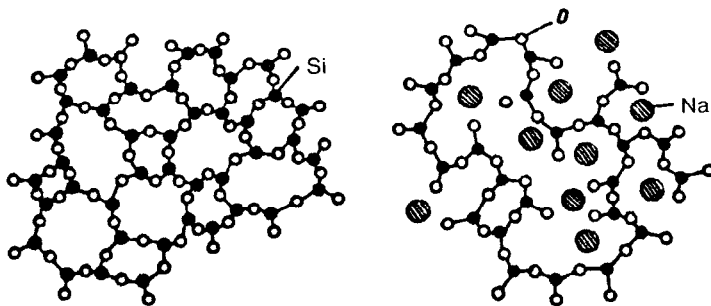


Рис. 33.1. Схема непрерывной структурной сетки стекла:

а – кварцевого; б – натрийсиликатного

Плотность стекла составляет 2,2–8,0 г/см³. Стекло высокой плотности содержит значительные количества оксидов свинца и бария.

Стекло – жесткий, твердый, но очень хрупкий материал. Стекло хорошо сопротивляется сжатию ($\sigma_{\text{сж}} = 400\text{--}600$ МПа), но характеризуется низким временным сопротивлением при испытаниях на растяжение (30–90 МПа) и изгиб (50–150 МПа). Более прочным является бесщелочное и кварцевое стекло.

Механические свойства стекла повышаются при термической и химической обработке. Термическая закалка стекла состоит в нагреве до температур, близких к точке размягчения, и быстром равномерном охлаждении поверхности в потоке воздуха или в масле. При этом в поверхностных слоях возникают напряжения сжатия, и прочность стекла возрастает в 2–4 раза. Для изготовления приборов, работающих при повышенном давлении, применяют безосколочное стекло – триплекс.

Триплекс представляет собой комбинированное стекло, состоящее из двух и более закаленных слоев, склеенных прозрачной эластичной пленкой. Химическая обработка состоит в травлении поверхностного слоя раствором плавиковой кислоты с уничтожением поверхностных дефектов. Еще больший эффект достигается при комбинированной химико-термической обработке.

Важнейшим свойством стекла является прозрачность в диапазоне длин волн видимого света. Обычное листовое стекло пропускает до 90 %, а отражает около 8 % и поглощает около 1 % видимого света. Ультрафиолетовые лучи почти полностью поглощаются оконным стеклом.

Стекло имеет высокую химическую стойкость в агрессивных средах (за исключением плавиковой кислоты и щелочей). Вода постепенно разрушает стекло вследствие образования щелочных растворов. Чем выше температура и концентрация щелочных оксидов в стекле, тем сильнее проявляется действие воды. Стекло как технический материал широко используется в разных областях техники и народного хозяйства. Это объясняется благоприятным сочетанием физико-химических и механических свойств, возможностью изменять эти свойства в широких пределах в зависимости от состава стекла и способов термического воздействия, а также способностью стекла легко поддаваться разным способам горячей и холодной обработки.

Кварцевое стекло, состоящее практически из чистого кремнезема (99 % SiO₂), в зависимости от способа получения бывает двух типов: оптически прозрачное и непрозрачное. Кварцевое стекло отличается от всех известных стекол высокими физико-химическими свойствами: высокой жаростойкостью (1400 °C), низким

температурным коэффициентом линейного расширения $[(0,5-0,55) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}]$, высокой термической (выдерживает перепад температур 800–1000 °С) и химической стойкостью, особенно к действию кислот (кроме плавиковой) и воды. Кварцевое стекло имеет высокие диэлектрические характеристики, прозрачно в видимой, ультрафиолетовой и частично инфракрасной областях. Кварцевое стекло, имеющее особенно высокую термическую и химическую стойкость в сочетании с низким температурным коэффициентом линейного расширения, применяется для изготовления тиглей, термопар, электровакуумных изделий, химически стойкой тары, труб, лабораторной посуды. Для защиты деталей от коррозии при температурах до 500–600 °С в машиностроении применяют стекломали.

Пеностекло получают вспениванием жидкой стекольной массы при высокой температуре за счет введения газотвердых веществ – измельченного известняка, мела, угля. Пеностекло имеет малую плотность, низкую теплопроводность и характеризуется высоким звукопоглощением. Это негорючий, термостойкий и химически стойкий материал.

Стеклокристаллические материалы (ситаллы) получают из стекла путем его полной или частичной кристаллизации. Название «ситаллы» образовано из слов «стекло» и «кристаллы». Ситаллы иногда называют стеклокерамикой. Содержание кристаллической фазы в ситаллах может составлять до 95 %. Размер кристаллов обычно не превышает 1–2 мкм.

Ситаллы – плотные, непрозрачные, газонепроницаемые, жесткие и твердые материалы. Их механическая прочность в 2–3 раза выше, чем прочность стекла. Они хорошо сопротивляются абразивному износу. Сочетание низкого температурного коэффициента линейного расширения и высокой механической прочности придает им высокую термостойкость. Ситаллы характеризуются высокой химической стойкостью к действию кислот и щелочей и не подвержены коррозии при нагреве до высоких температур. Ситаллы совершенно не поглощают влагу.

Благодаря сочетанию легкости, прочности, твердости и технологичности ситаллы находят широкое применение в машиностроении. Из них изготавливают подшипники скольжения, работающие без смазки при температуре до 550 °С, поршни и детали выхлопа двигателей внутреннего сгорания, химическую аппаратуру, фильеры для вытягивания синтетических волокон, рабочие колеса и лопасти насосов, перекачивающих агрессивные жидкости с абразивами. Ситаллы используют в качестве жаро- и износостойких эмалей для защиты металлических деталей. Ситалловые эмали могут работать при температурах до 800–900 °С.

Т а б л и ц а 33.1

Основные свойства некоторых видов стекла

Стекло	Плотность, г/см ³	Прочность, МПа, при			Температура размягчения, °С	Теплостойкость, °С	Светопропускание, %
		сжатии	растяжении	изгибе			
Силикатное	2,5–2,6	500–200	30–90	25–80	–	40–80	82–90
Кварцевое:							
прозрачное	2,2	650–180	49–65	110–120	1250–1300	1100	90
непрозрачное	2,02	310–900	23–40	45–90	1200	1000	–
Пеностекло	0,15–0,40	80–100	50–100	50–100	300–400	110–170	–
Ситалл	2,4–2,7	1000–2000	110–160	70–350	1200–1350	–	–

Важнейшие характеристики перечисленных выше видов стекла представлены в табл. 33.1.

Г л а в а 34

ДРЕВЕСИНА

Древесина – ценнейшее промышленное сырье. Большая потребность в древесине во многих областях техники объясняется ее свойствами, которые характеризуют древесину как важный конструкционный материал для строительства, горнодобывающей промышленности, железнодорожного транспорта, энергетики и т. д. Благодаря таким технологическим свойствам, как легкость обработки резанием и окончательной доводки поверхности изделия, а также натуральным декоративным достоинствам древесина – незаменимый материал, особенно в мебельной промышленности и столярном деле. Химический состав древесины делает ее необходимым химическим сырьем для целлюлозно-бумажной промышленности и производства древесных пластиков.

34.1. СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДРЕВЕСИНЫ

В процессе роста дерева по периметру ствола ежегодно возникают слои клеток, образующих годовые слои, причем слой, нарастающий раньше (весенний), более мягкий и более светлый, чем последующие слои, нарастающие летом и осенью, – более твердые и темные. С течением времени внутренние слои утолщаются и твердеют, образуя ядро – наиболее ценную часть дерева. Наружные годовые слои остаются большей частью мягкими, образуя заболонь

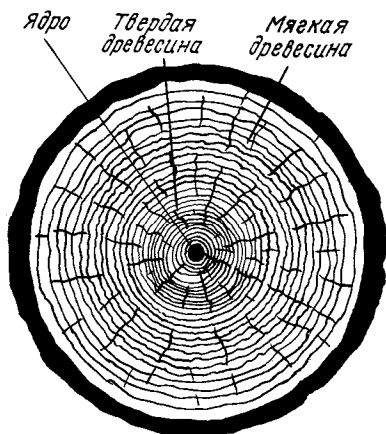


Рис. 34.1. Сечение пня

(рис. 34.1). Процесс роста ствола происходит главным образом в находящемся непосредственно за корой тонком слое, называемом мезгой. Кора образует наружный, защитный слой дерева. Остальная часть ствола выполняет главные механические функции, а именно удерживает дерево в вертикальном положении, а также противодействует естественным нагрузкам (ветер, снег).

Главный элемент структуры древесины – клетки. Длина клеток составляет обычно 2–4 мм, а размер в поперечнике 20–40 мкм. Стенки клеток являются композитом со сложной структурой. Микроволокна композита, характеризующиеся высокой прочностью, построены из кристаллической целлюлозы и составляют ~45 % от массы стенок клеток. Целлюлоза является полимером $(C_6H_{10}O_5)_n$ со степенью полимеризации ~ 10^4 . Микроволокна целлюлозы составляют основу лигнина и гемицеллюлозы. Лигнин – некристаллический полимер, в то время как гемицеллюлоза – полимер такого же состава, что и целлюлоза, но с меньшей степенью полимеризации и частично кристаллической структурой. Лигнин и гемицеллюлоза составляют ~20 % массы стенок клеток, еще 10 % массы составляет вода, 5 % – побочные компоненты, т. е. смолы, дубильные вещества, жиры, а также минеральные соли, остальное – целлюлоза. Побочные компоненты придают древесине цвет и запах, а иногда также стойкость к вредителям.

В состав отдельных органических веществ древесины входят углерод, кислород, водород и азот. Доля этих элементов в сухой древесине составляет, %: углерода – 50, кислорода – 43, водорода – 6,1 и азота – 0,12.

Микроструктура древесины складывается из большого количества длинных, плотных трубчатых клеток, наполненных водой или растительным соком. Целлюлоза, соединяясь с гемицеллюлозой, образует каркасное вещество клеточных стенок, которые насыщены лигнином.

Важным компонентом древесины являются также минеральные вещества, такие как соли калия, натрия, кальция и угольной, фосфорной и кремниевой кислот. Содержание этих компонентов в древесине переменное и составляет в среднем 0,2–1,7 %. В боль-

шем или меньшем количестве находятся в древесине также побочные вещества, такие как смолы, воск, жиры, красители, дубильные вещества, алкалоиды и др.

Очень существенным компонентом древесины является вода. Различают связанную и свободную воду. Около 25–30 % влаги содержится в древесине в связанном виде и очень трудно поддается удалению. Остальная влага, заполняющая межклеточное пространство, легко выпаривается во время сушки.

Дерево, насыщенное водой, легко отдает ее воздуху, пересушенное дерево наоборот, поглощает влагу из воздуха. Высыхание и увлажнение особенно интенсивно происходит в основных сечениях древесины. Растущее дерево очень быстро впитывает воду, причем количество ее зависит не только от вида дерева, но и от времени года. Например, оптимальное содержание воды в растущей сосне или ели составляет 80 %, в березе 70 %. При транспортировке по воде (сплав) влажность дерева повышается еще больше. Такую древесину называют мокрой.

При длительном хранении на складе насыщение древесины водой стабилизируется, достигая определенного содержания в условиях окружающего воздуха. В зависимости от климата и времени года влажность древесины, находящейся на воздухе, составляет 15–20 %. Высушенная древесина носит название воздушно-сухой.

34.2. ФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДРЕВЕСИНЫ

Одним из важнейших свойств древесины является ее усадка. Линейные размеры древесины уменьшаются в процессе сушки, а противоположный процесс – так называемое растрескивание – идет при поглощении влаги из воздуха. Эти явления происходят при изменении содержания связанной воды (насыщающей), а содержание свободной (капиллярной) воды не влияет на изменение объема древесины. Величина объемной усадки приблизительно равна объему связанной (насыщающей) воды, отданной древесиной при сушке. Линейная усадка различных пород древесины приведена в табл. 34.1.

Неодинакова величина усадки при сушке в направлениях оси, лучей и по окружности. Эти величины наименьшие в направлении оси древесины (0,12–0,36 %), выше в направлении лучей (3–8 %) и самые высокие по окружности (6–13 %). Разная линейная усадка в направлении лучей и по окружности вызывает коробление досок и изменение формы поперечного сечения. Более быстрая и большая усадка по окружности, чем вдоль лучей, при сушке является главной причиной растрескивания древесины.

Т а б л и ц а 34.1

Физические свойства различных пород древесины

Вид древесины	Плотность, г/см ³	Линейная усадка древесины, %, в направлении		
		оси	лучей	окружности
Липа	0,45	0,20	7,79	11,50
Пихта	0,45	0,12	2,91	6,72
Ель	0,45	0,14	2,41	6,18
Ольха	0,54	0,36	2,91	5,07
Сосна	0,50	0,12	3,04	5,72
Береза	0,65	0,27	—	—
Бук	0,65	0,16	—	—
Дуб	0,70	0,16	—	—
Орех	0,66	0,21	3,82	10,50
Груша	0,725	0,22	3,94	12,70
Ясень	0,74	0,19	3,35	6,50
Клен	0,70	0,21	—	—
Акация	0,77	—	—	—
Эбеновое дерево	1,16	—	—	—
Гваяковое дерево	1,23	—	—	—

Растрескивание легче происходит в более толстых сечениях. На рис. 34.2. показано разное деформирование, возникающее в результате неодинаковой усадки по сечению ствола дерева.

Плотность древесины (собственная масса) зависит от степени ее влажности и пористости. В связи с этим различают плотность свежесрубленной, воздушно-сухой и полностью сухой древесины. В зависимости от

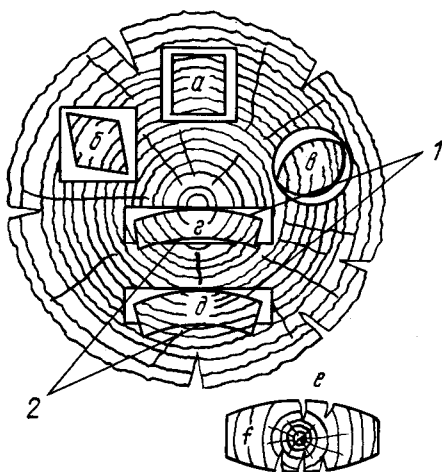


Рис. 34.2. Искривления древесины и трещины, возникающие в результате неоднородного скручивания в разных направлениях во время обработки дерева:

a, б, в – деформация в продольном сечении; *г* – коробление доски, вырезанной из ядра дерева; *д* – деформация дерева из заболонной части; *е* – образование трещин; *1* – «правая» сторона доски (от стороны сердцевины); *2* – «левая» сторона доски (от внешней стороны пня)

плотности древесины в воздушно-сухом состоянии различают шесть классов древесины:

	Плотность, г/см ³	Породы
Очень тяжелая	> 0,80	Граб, тис, гваяк, эбен, эвкалипт
Тяжелая	0,71–0,80	Белая акация (акация), бук, дуб, ясень, орех, груша, слива
Умеренно тяжелая	0,61–0,70	Береза, клен, явор (белый клен), лиственница, вяз
Легкая	0,51–0,60	Каштан, красное дерево
Умеренно легкая	0,41–0,50	Сосна обыкновенная, ель, пихта, липа, ольха, осина, кедр, тик
Очень легкая	< 0,40	Тополь, белая сосна

Механические свойства древесины зависят от направления действия силы по отношению к волокнам. Различают прочность древесины вдоль и поперек волокон. Наиболее существенными являются прочность при сжатии, изгибе и растяжении. Разница в прочности отдельных пород древесины является следствием их различной плотности. Несмотря на то, что прочность при растяжении древесины значительна, близка к прочности некоторых цветных металлов, например некоторых бронз и латуней, в практике избегают применять деревянные элементы, работающие на растяжение, учитывая малую прочность древесины, вызванную напряжениями среза и сжатия в месте закрепления. Прочность древесины при сжатии вдоль волокон в 3 раза меньше, чем при растяжении.

Т а б л и ц а 34.2

Классификация древесины по твердости

Класс твердости	Порода дерева	Твердость, НВ	σ_b^* , МПа
Очень мягкая	Верб, бальза, тополь, осина, пихта, ель, белая сосна	До 3,5	80–100
Мягкая	Береза, ольха, явор (белый клен), липа, лиственница, обыкновенная сосна, красное дерево, платан	3,6–4,9	90–140
Средней твердости	Вяз, орех, черная сосна	5,0–5,9	90–140
Твердая	Дуб, ясень, яблоня, груша, вишня, тик	6,0–6,5	100–140
Очень твердая	Дуб, граб, бук, тис, белая акация (акация), палисандр	6,6–14,6	120–160
Твердая, как кость	Эбонитовое дерево, гваяковое дерево, кокос	Более 15,0	–
* Прочность при растяжении вдоль волокон.			

Одной из важных характеристик, определяющих пригодность древесины для использования в промышленности, является ее твердость. Твердость древесины растет по мере роста ее плотности. На основе определения твердости по методу Бринелля древесина разделена на пять классов твердости (табл. 34.2).

34.3. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВИДОВ ДРЕВЕСИНЫ

Древесина умеренной климатической зоны состоит в основном из хвойных и лиственных деревьев. Древесина хвойных деревьев характеризуется относительно простым строением в сравнении со строением лиственных деревьев. Это равномерное строение, с едиными и очень мелкими каналами, составляющими более 90 % общего объема; в то же время отсутствуют сосуды и древесные волокна. Лучи сердцевины в основном незаметны. Годовые слои в поперечном сечении ствола четко обозначены и неоднородны. Особенность некоторых хвойных деревьев – наличие смол (сосна, лиственница, ель).

Древесина лиственных деревьев имеет очень сложное анатомическое строение. Она состоит из большого количества характерных элементов, образующих структуру древесины. Основные элементы – волокна древесины. Лучи сердцевины характеризуются большим разнообразием форм. Характерная черта некоторых видов лиственных деревьев (например, дуба, вяза, ясеня, белой акации) – хорошо видимые кольца. Остальные виды лиственных деревьев большей частью не имеют ядра древесины (например, береза, бук, ольха, осина, граб, клен, явор), у некоторых видов, имеющих ядро древесины (например, тополь, рябина, верба, орех, яблоня, груша), годовые кольца плохо видимые или неразличимые.

Применяемая в деревообрабатывающей промышленности, главным образом в мебельной, древесина субтропической климатической зоны (например, орех, красное дерево, палисандр, эбенное дерево) имеет такое же строение, как у лиственных деревьев. Для экзотической древесины характерна интенсивная окраска самого ядра, поэтому эта древесина имеет эстетические достоинства при хороших механических и эксплуатационных свойствах. Примером такой древесины может быть гваяк, получаемый из гваякового дерева, растущего в Центральной Америке. Это вечнозеленое низкое дерево с перистыми листьями. Именно это дерево используется в судостроении для изготовления подшивников корабельных валов.

34.4. ИЗДЕЛИЯ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ

Торговая древесина делится на:

- круглую древесину (окоренную) необработанную, например кругляки лесопилки, строительные, шахтные столбы, балансовая древесина;

- круглую обработанную древесину, например пиломатериалы (доски, бревна, брусы), паркет и клепки, шпалы и др.;
- дровяную древесину.

Из древесины производят следующие группы материалов.

- **Фанеры** – тонкие древесные плиты (толщиной 0,4–3,0 мм), полученные при внецентренном или окружном срезании различных пород круглой древесины, благодаря чему обычно получают материалы с эффектными послойными узорами, цветом и блеском.
- **Клееные фанеры** – плиты, склеенные из нечетного количества фанерных листов, причем волокна в прилегающих слоях находятся под прямым углом. Физические и механические свойства клееной фанеры зависят от породы древесины, качества фанерных слоев, толщины и состава фанеры, вида клея и способа склеивания. По стандарту различают сухостойкие, полуводостойкие и водостойкие. Толщина краевой клееной фанеры составляет 4, 5, 6, 8, 9, 10, 12, 15, 18 и 20 мм, длина 1120–2440 мм, а ширина 650–2440 мм.
- **Древесноволокнистые плиты** – плиты, изготовленные из древесных волокон с добавлением или без добавления химических веществ. Они делятся на мягкие (пористые) плотностью менее 400 кг/м³, полутвердые плотностью 400–800 кг/м³, твердые плотностью более 800 кг/м³ и очень твердые плотностью более 900 кг/м³. Мягкие плиты имеют толщину 9,5–25 мм, остальные – толщину 2,4–6,4 мм. По применению древесноволокнистые плиты делятся на плиты общего назначения и специального назначения (водостойкие, грибостойкие, насекомостойкие и негорючие). Применяются также как декоративные или звукозащитные материалы.
- **Костровые плиты** – стружечно-костровые, полученные при склеивании синтетическим клеем под давлением льняных и конопляных костров, а также древесной стружки или опилок. Толщина плит составляет 8–50 мм, а плотность 300–740 кг/м³. В зависимости от способа изготовления и окончательной обработки различаются прессованные, штампованные, одно-, двух- и пятислойные, полные и пустотелые, с натуральной, облагороженной и фанерной поверхностью.
- **Плиты стружечно-цементные** – это строительные плиты, получаемые из непромокаемой пропитанной (например, хлоридом кальция) древесной стружки и цемента, размерами 2000 × 500 мм и различной толщины.
- **Древесностружечные плиты** – плиты из мелкой древесной стружки толщиной 0,05–0,6 мм, шириной 1–6 мм и длиной 200–500 мм, полученной из округлой древесины или ело-

вых, пихтовых, сосновых, тополиных, осиновых и липовых щепок. Древесностружечные плиты характеризуются легкостью, мягкостью, эластичностью, воздухопроницаемостью, имеют также хорошие теплоизоляционные свойства. В зависимости от назначения плиты делятся на упаковочные и строительные. Применяются также в качестве обоев.

- Другие материалы, например лигнофол (слоистый материал в виде плит, изготовленный из водостойкой фанеры, склеенной синтетическим клеем под давлением), лигностон (древесина, упрочненная прессованием под давлением до 40 МПа при температуре 70–160 °С), щепки (размельченная древесина или отходы лесопильного производства) и мягкая древесина, применяемые в производстве пластмасс и взрывчатых материалов.

34.5. ДОЛГОВЕЧНОСТЬ И КОНСЕРВАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ

Древесина, независимо от породы, имеет в основном высокую долговечность (интервал времени, в течение которого она сохраняет свои физические и механические свойства), если находится в сухом, проветриваемом помещении с незначительным перепадом температуры и влажности воздуха. На долговечность древесины оказывают большое влияние условия, в которых она находится (табл. 34.3), а также следующие внешние факторы:

- биологические факторы (паразитирующие грибки, насекомые и микроорганизмы);
- физические факторы (перепады температуры, влажность воздуха, удары);
- химические факторы (концентрированные растворы кислот или спиртов).

Высокую долговечность имеет древесина, изготовленная из ядра дерева со сжатым строением и большой плотностью, древесина хвойных и лиственных деревьев, содержащих дубильные вещества, смолы, эфирные масла, а также древесина, полученная из горных и северных местностей, преимущественно из зимней рубки.

По естественной долговечности древесина делится на три основные группы.

1. Очень долговечная древесина: лиственница, вяз, дуб, тис, кипарис, кедр, белая акация, каштан, орех, эбен, эвкалипт.
2. Среднедолговечная древесина: пихта, сосна, ель, бук, ясень.
3. Недолговечная древесина: береза, явор, липа, ольха, осина, тополь, верба.

Долговечность древесины можно повысить путем сушки, насыщения противогнильными веществами, насыщения сухой

Долговечность древесины, годы

Порода дерева	На свободном воздухе	В неизменно сухих условиях	В неизменно влажных условиях
Сосна	80	1000	500
Ель	50	900	70
Пихта	45	900	60
Лиственница	90	1800	600
Дуб	120	1800	700
Вяз	100	1500	1000
Ясень	20	500	10
Бук	10	800	10
Клен	10	1000	10
Береза	5	500	10
Ольха	5	400	800
Осина	3	500	10
Верба	5	600	20

древесины пропитываемыми растворами и нанесения покрытия (защитных пленок). Консерванты древесины можно разделить на:

– химические вещества, защищающие древесину от биологических вредителей (столярный дистиллированный ксиламит, парусный ксиламит, интокс S, антокс, импрекс В и W, солтекс R-12 и др.);

– химические огнезащитные и водостойкие вещества (пиролак W-1 и W-10, игносол DX и др.).

Химические вещества, защищающие и консервирующие древесину, токсичны, а также легкогорючи. Это требует особой осторожности при их использовании и хранении.

Г л а в а 35

ХЛАДОСТОЙКИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

35.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Неметаллические материалы в качестве конструкционных материалов служат важным дополнением к металлам, используемым в технике низких температур.

В основе неметаллических материалов лежат полимеры. Ранее отмечалось, что полимеры – это химические соединения, представляющие собой длинные цепные молекулы, состоящие из

многочисленных последовательно соединенных звеньев одинакового строения. По фазовому составу полимеры представляют собой системы, состоящие из кристаллических и аморфных областей.

Для полимеров характерен широкий диапазон механических характеристик, сильно зависящий от их структуры.

Температура также оказывает решающее влияние на все показатели механических свойств. На рис. 35.1. схематически показаны различные виды диаграмм напряжение – деформация (кривые σ – ϵ) одного и того же полимера, полученные при одинаковой скорости нагружения, но при разных температурах. Шкалы этих диаграмм приблизительны, но дают представление о порядке наблюдаемых при испытаниях полимеров величин. Первый вид кривых типичен для полимеров, находящихся в хрупком состоянии ниже температуры стеклования T_g , второй – в полухрупком вблизи этой температуры, третий – в эластичном состоянии выше температуры стеклования. Верхняя кривая характерна для случая однородного растяжения, нижняя – для растяжения с образованием шейки. Работа разрушения может быть оценена площадью под кривой напряжение – деформация. Хрупкие материалы характеризуются малой работой разрушения, а пластичные – большой работой разрушения и значительным удлинением при разрыве.

При криогенных температурах большинство полимеров находится в хрупком состоянии. Однако у ряда полимеров, например ориентированных волокон полиамидов, даже при криогенных температурах удлинение может составлять более 10 %. Возможно, пластичность сохраняется благодаря локальным разогревам при деформировании за счет их низкой теплоемкости вблизи абсолютного нуля.

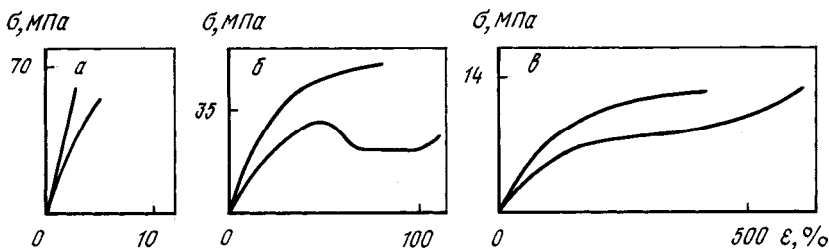


Рис. 35.1. Типы диаграмм растяжения – деформации, полученные при растяжении полимеров:

a – хрупкое состояние; *б* – полухрупкое состояние; *в* – эластичное состояние.

Верхняя кривая – однородное растяжение, нижняя кривая – растяжение с образованием шейки

В технике низких температур широко используют термопластичные и термореактивные пластмассы, клеящие материалы и хладостойкие резины.

35.2. ПЛАСТМАССЫ

В технике низких температур наибольшее применение находят термопластичные пластмассы на основе полиэтилена, полистирола, фторопластов, полиамидов и других полимеров.

Полиэтилен имеет линейную структуру макромолекул $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ и является продуктом полимеризации этилена. Его температура стеклования T_g составляет от -170 до $+130$ °С. По способу изготовления различают полиэтилен низкой плотности (до $0,930$ г/см³) и полиэтилен высокой плотности (до $0,970$ г/см³). Полиэтилен высокой плотности имеет интервал рабочих температур от -70 до $+80$ °С, а полиэтилен низкой плотности – от -70 до $+70$ °С.

Фторопласты – полимеры фторпроизводных этиленового ряда.

Наиболее широкое распространение при низких температурах получил фторопласт-4 (тефлон), или политетрафторэтилен. Интервал рабочих температур при эксплуатации изделий из фторопласта-4 от -269 до $+260$ °С.

Фторопласты широко применяются для изготовления хладостойких деталей (втулок, пластин, дисков, прокладок, сальников, клапанов), для облицовки внутренних поверхностей различных криогенных емкостей.

Поликарбонат – термопластичный полимер на основе дифенилпропана и фостена, выпускаемый под названием дифлон. Это один из наиболее хладостойких и ударопрочных термопластов, поэтому он может использоваться в качестве конструкционного материала, заменяющего металлы, в том числе в криогенной технике для работы в среде жидких газов.

Большую группу реактопластов составляют слоистые пластмассы, которые содержат листовые наполнители, уложенные слоями. В качестве наполнителей для слоистых пластиков используют материалы органического (бумагу, хлопчатобумажные ткани и ткани из синтетических волокон) и неорганического (асбестовую бумагу, стеклянную ткань, ткань из кварцевых или кремнеземных волокон) происхождения. В зависимости от вида наполнителя различают следующие слоистые пластики: *гетинакс*, *текстолит*, *стеклотекстолит*. Связующими при производстве слоистых пластиков служат фенолформальдегидные, эпоксидные, кремнийорганические и другие смолы.

Механические свойства слоистых пластиков определяются прежде всего видом используемого наполнителя. Наибольшей механической прочностью обладают слоистые пластики на основе стеклянной ткани или стеклянных жгутов.

Для работы в криогенных условиях применяют *стеклопластики*, представляющие собой высокопрочные композиционные материалы на основе эпоксидной смолы и высокомодульных стеклянных волокон различного плетения.

В качестве армирующего материала при производстве хладостойких стеклопластиков применяют волокно диаметром 6–7 мкм из бесщелочного алюмоборосиликатного стекла, имеющего высокие механическую прочность и модуль упругости, хорошие адгезионные свойства и малую плотность. Классификация стеклопластиков, используемых при низких температурах, по укладке арматуры приведена на рис. 35.2. Связующее пропитывает стеклянный каркас и после отверждения склеивает между собой отдельные волокна и слои наполнителя, обеспечивая их монолитность и совместную работу в изделии. Высокие физико-механические свойства стеклопластиков обусловлены прочным сцеплением между стеклянными волокнами и полимерным связующим. Эпоксидные смолы, обладая высокой адгезией к стеклянным волокнам и малой усадкой при отверждении, сохраняют монолитность композиции в условиях криогенных температур.

На рис. 35.3 представлены кривые растяжения хладостойкого стеклопластика при изменении температуры от 20 до 593 К и показано влияние температуры на временное сопротивление при испытаниях на растяжение. При понижении температуры до 77 К прочность растет. Дальнейшее понижение температуры до температуры жидкого водорода (20 К) и жидкого гелия (4,2 К) приводит

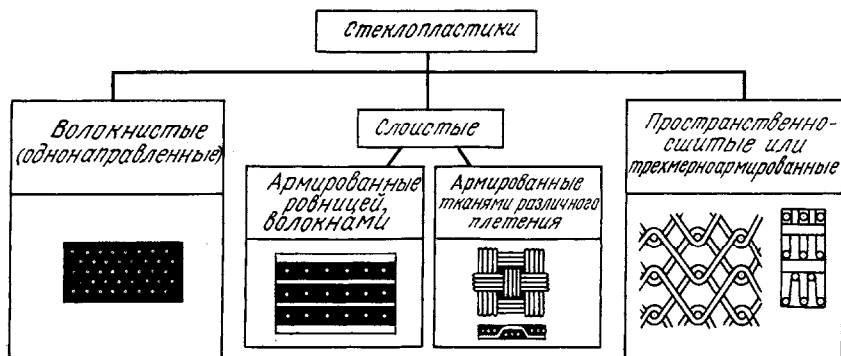


Рис. 35.2. Классификация хладостойких стеклопластиков по укладке арматуры

Рис. 35.3. Влияние низких температур на прочность волокнистого стеклопластика на основе эпоксидной смолы:

a – кривые растяжения при температурах, К: 1 – 20; 2 – 77; 3 – 293; 4 – 393; 5 – 493; 6 – 593; *б* – изменение σ_b (–293 К)

к некоторому уменьшению прочности. По-видимому, это связано с нарушением адгезионной связи в системе из-за роста внутренних напряжений, обусловленных неодинаковым изменением коэффициентов линейного расширения стекловолокна и связующего.

Стеклопластики широко применяют в ракетной и космической технике. Благодаря тому, что основные компоненты высокопрочных стеклопластиков – эпоксидная смола и стекло – не реагируют с жидким водородом, их применяют для изготовления топливных баков.

Стеклопластиковые трубопроводы незаменимы в тех случаях, когда необходима хорошая теплоизоляция в сочетании с высокой коррозионной стойкостью.

В криогенной технике доля теплопритоков по мостам, подвескам и опорам может достигать до 30–50 %. Стеклопластики имеют высокий показатель эффективности теплоизоляции k , определяемый отношением величины рабочего напряжения σ к коэффициенту теплопроводности λ , т. е. $k = \sigma/\lambda$. Если для стали 12Х18Н10Т

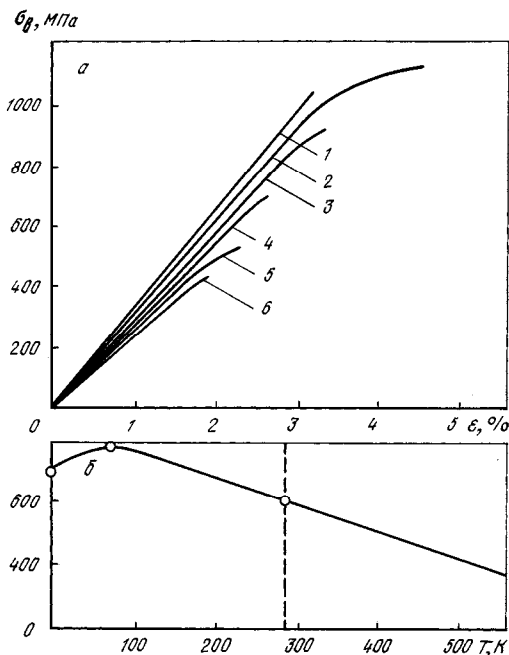
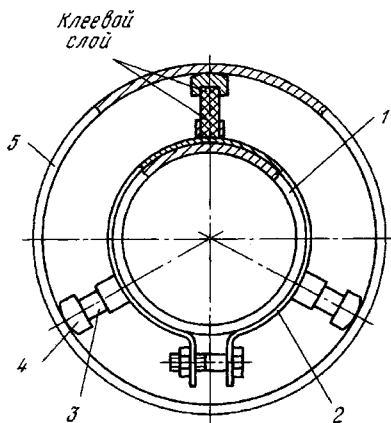


Рис. 35.4. Опора криогенного трубопровода:

1 – трубопровод; 2 – хомут; 3 – стеклопластиковый палец; 4 – опора; 5 – кожух



этот показатель составляет 130–180 условных единиц, то для стеклопластиков 11000–20000, т. е. на два порядка выше. Тепловые опоры из стеклопластиков применяют в криогенных трубопроводах. Конструктивно такие трубопроводы представляют собой два коаксиальных цилиндра с центрирующими опорами, имеющими минимальный тепловой контакт с внутренним и наружным трубопроводами (рис. 35.4).

35.3. КЛЕЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Клеевые соединения используют как при низких климатических температурах, так и в условиях глубокого холода. Их применяют в строительных конструкциях в судостроении, в автомобильной и авиационной промышленности, ракетно-космической технике и др.

Эпоксидные клеи используют для получения сборного железобетона в гидротехническом строительстве, мостостроении, промышленном и гражданском строительстве. При монтаже пролетов мостов клеи наносят на стыкуемые поверхности, элементы соединяются и дается натяжение сквозной металлической арматуры. После отверждения клея производится монтаж очередного элемента. Хотя несущая способность моста обеспечивается в основном за счет предварительно напряженной арматуры, использование клея вместо так называемого сухого стыка или стыка на цементном растворе дает существенные преимущества. Темпы монтажа возрастают на 30–40 %, трудоемкость снижается в 1,8–2 раза, значительно повышается качество стыков. С применением клеевой технологии изготовлены мосты через такие крупные реки, как Днепр, Ока, Москва и др.

Эпоксидные клеи вводят в трещины железобетонных конструкций, что позволяет отказаться от их полной замены, например при восстановительных работах в районах землетрясений. Сочетание клеев и традиционных видов крепления – болтов, винтов и сварки – перспективно для металлических ферм и вантовых конструкций. При этом улучшается работа соединения на неравномерный отрыв и повышается надежность в случае пожара.

Авиационная техника широко использует различные клеи для склеивания элементов конструкций из стеклотекстолитов, органических и силикатных стекол, для крепления к металлу теплоизоляционных материалов, резины, пластмасс и других материалов.

В самолетостроении применяют композиционные материалы – преимущественно угле- и боропластики с эпоксидным связующим в клеевых конструкциях, повышающих прочность и снижающих массу изделий.

В качестве конструкционных клеев в авиационной технике обычно используют пленочные, а также жидкие клеи на основе модифицированных эпоксидных и фенолкаучуковых полимеров.

Большое применение находят клеи в ракетной технике. В настоящее время нет ни одной ракеты, ни одного космического летательного аппарата, где бы не использовались клеевые соединения. Клеи выдерживают очень высокие температуры и глубокое охлаждение, сохраняя при этом достаточную прочность. Их применяют для крепления теплоизоляции резервуаров криогенных жидкостей, топливных баков ракет и космических летательных аппаратов. Клеевые составы используют для крепления слоя теплоизолирующего пенопласта к цистернам для хранения и транспортировки природного газа.

В криогенном машиностроении широко используют модифицированные эпоксидные и полиуретановые клеи, а также клеи на основе ароматических полимеров. Клеи на эпоксидной основе могут работать в широком температурном интервале от -269 до $+1000$ °С. Эти клеи имеют наиболее высокие физико-механические свойства в криогенных условиях, что позволяет осуществлять соединения таких разнородных материалов, как медь – аустенитная сталь, алюминий – стеклопластик, работающих при температурах до 4,2 К. Прочность и вакуумная плотность таких клеевых соединений сохраняется после воздействия десятков циклов перепада температур от 77 до 433 К (табл. 35.1).

При криогенных температурах применяют также эпоксидные армированные пленочные клеи, позволяющие получать клеевые соединения с высокими прочностными показателями. В качестве армирующих материалов обычно используют различные синтетические ткани – полиамидные, стеклянные и др. Армирующие материалы позволяют уменьшить усадку клея при охлаждении и выровнять напряжения в соединении.

Т а б л и ц а 35.1

Прочность клеевых соединений на основе эпоксидных смол

Марка клея	Предел прочности при сдвиге, МПа			
	293 К	213 К	77 К	После 100 циклов воздействия перепада температур от 77 до 433 К
ВК-1	16,5	15,2	11,9	14,3
ВК-36	33,0	30,5	25,5	23,5
ВК-37	25,5	22,1	19,5	19,8
ВК-39	19,9	18,5	13,8	15,6

Таблица 35.2

Физико-механические свойства материалов

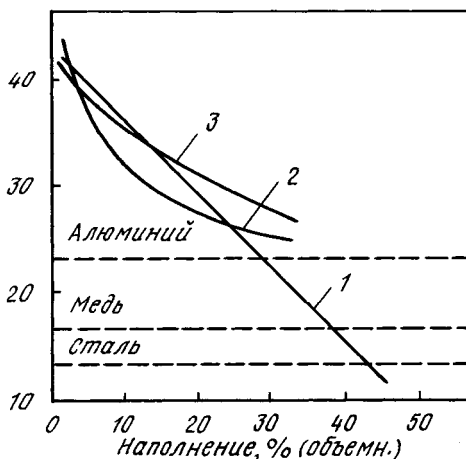
Материал	σ_b , МПа	E , ГПа	α , 10^{-6} K^{-1}
Сталь 12Х18Н10Т	54	210	14,8
Медь МЗ	23	120	16,5
Алюминий АМцС	11	80	23,8
Клей на основе эпоксидной смолы	5–7	2,1–2,4	40–120

В табл. 35.2 приведены некоторые физико-механические характеристики эпоксидного связующего и конструкционных материалов, наиболее широко применяемых в криогенной технике.

Прочность и модуль упругости эпоксидного клея значительно ниже, а коэффициент термического расширения на порядок выше соответствующих показателей конструкционных материалов.

Из-за различия физико-механических характеристик клея и склеиваемых материалов в клеевой прослойке при колебании температуры могут возникать опасные термические напряжения, способные привести к ее разрушению. Напряженное состояние можно уменьшить подбором наполнителей, от которых зависят коэффициент термического напряжения и модуль упругости клея.

Влияние наполнителей на величину термического усадки клеевых композиций при охлаждении иллюстрирует рис. 35.5. Наибольшую степень снижения коэффициента термического расширения имеет клеевая композиция, наполненная мелкодисперсным нитридом бора.

 $\alpha, 10^{-6} \text{ K}^{-1}$


ет повышению прочности и жесткости клеевых композиций. На рис. 35.6 показано изменение прочности клеевых соединений алюминий — алюминий и алюминий — стеклопластик в зависимости от содержания нитрида бора в эпоксидном связующем. Варьируя содержание нитрида бора в клее

Рис. 35.5. Зависимость коэффициента термического расширения клеевых композиций на основе эпоксидной смолы от объема наполнителя:

1 — нитрид бора; 2 — алюминий; 3 — кварц

Рис. 35.6. Влияние содержания нитрида бора на прочность клеевых соединений алюминия при 77 К (а) и 293 К (б):

1 – соединение алюминий – стеклопластик;
2 – соединение алюминий – алюминий

и тем самым изменяя его коэффициент термического расширения, можно подобрать оптимальный состав клеевой композиции для склеивания различных материалов.

Клеевые составы используют для крепления слоя теплоизолирующего пенопласта к цистернам для хранения и транспортировки природного газа. Их эффективно применяют в клеевых теплообменниках с перфорированными пластинами.

Конструкция такого теплообменника (рис. 35.7) представляет собой набор чередующихся перфорированных пластин 1 и прокладок 2, соединенных в жесткую неразъемную конструкцию клеевыми слоями 3. К торцовым поверхностям теплообменника приклеиваются коллекторы 4.

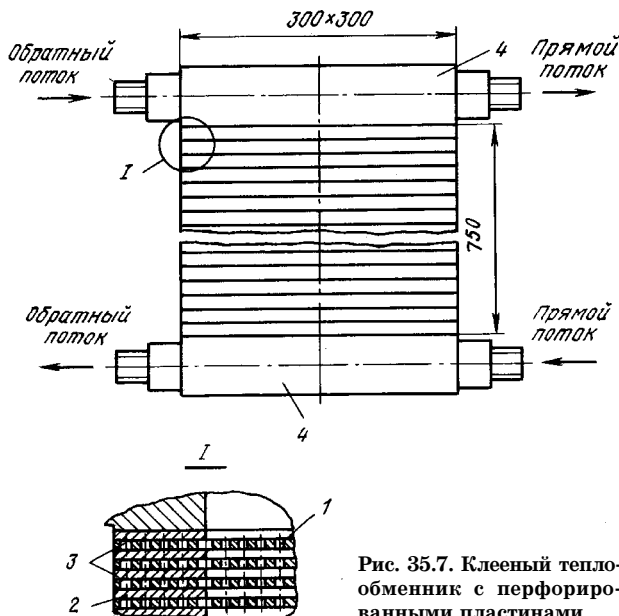
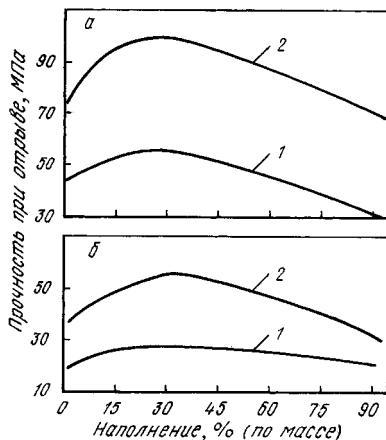


Рис. 35.7. Клеевый теплообменник с перфорированными пластинами



Свойства токопроводящих клеев

Марка контактола	Полимерная основа	Температура, °С	Время, ч	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · м	Рабочие температуры, °С
К-8	Эпоксидная	115–125 или 185–195	3 1	$3,5 \cdot 10^{-6}$	–60 ... +125
К-12а	Эпоксидная	65–75	10	$1,5 \cdot 10^{-5}$	–60 ... +85
ТПКК-3	Клей БФ-4	55–65	7	$1,7 \cdot 10^{-4}$	–60 ... +80
ЭНКС-2	Эпоксидная	70–90 или 70–90 и 100–120	12 2 3	$1,0 \cdot 10^{-4}$	–60 ... +80
ВК-20Т	Полиуретановая	200	2	$1,0 \cdot 10^{-6}$	–196 ... +400

Фирма “Linde AG” (Германия) применяет клеи в конструкциях воздухоразделительных установок. С использованием модифицированной эпоксидной смолы изготовлено резьбовое неразъемное соединение корпуса вентиля из алюминиевого сплава и трубки из нержавеющей стали.

Для соединения различных материалов в радиоэлектронной аппаратуре применяют галлиевые клеи, которые называются также клеями-припоями. Соединения, получаемые на основе этих клеев, имеют высокие теплопроводность и электропроводность, достаточно высокую механическую прочность, повышенную стабильность размеров в процессе эксплуатации, выдерживают воздействие температур от –196 до 800 °С. Эти клеи отверждаются при комнатной температуре.

При электромонтажной пайке радиоэлектронной аппаратуры возможно нарушение режима работы термочувствительных элементов. Для монтажа термочувствительных полупроводниковых приборов применяют токопроводящие клеи – контактолы. С их помощью выполняются внутренние соединения в труднодоступных для пайки местах, крепление активных элементов на микроплатах, восстановление проводящих участков печатных плат и др. Свойства токопроводящих клеев приведены в табл. 35.3.

35.4. РЕЗИНЫ

Резинотехнические изделия получают при специальной термической обработке (вулканизация) прессованных деталей из сырой резины, являющейся смесью каучука с серой и другими добавками.

Свойства хладостойких резин

Тип резины	Тип каучука	Плотность, г/см ³	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение после разрыва, %	Интервал рабочих температур, °С
Общего назначения	Натуральный (НК)	0,91	29	650	32	–50 ... +180
	Бутадиеновый синтетический (СКБ)	0,91	17	470	60	–50 ... +150
Специального назначения	Силоксановый (СКК)	1,85	6	250	4	–70 ... +300
	Бутадиенметилен-стирольный (СКМС) и бутадиен-стирольный (СКС)	0,94	31	800	16	–80 ... +130

С понижением температуры все резины охрупчиваются. Резины общего назначения можно эксплуатировать в интервале рабочих температур от –50 до +150 °С. Нижней границей рабочих температур резин специального назначения является температура –80 °С (табл. 35.4).

Морозостойкие резины применяются для изготовления хладостойкой техники.

Раздел IX. КЕРАМИЧЕСКИЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Г л а в а 36

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

36.1. КЕРАМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ КЕРАМИКИ

Керамика относится к основным материалам, оказывающим определяющее влияние на уровень и конкурентоспособность промышленной продукции. Это влияние сохранится и в ближайшем будущем. Войдя в технику и технологию в конце 60-х годов XX века, керамика произвела настоящую революцию в материаловедении, за короткое время став, по общему мнению, третьим промышленным материалом после металлов и полимеров.

Керамика была первым конкурентоспособным по сравнению с металлами классом материалов для использования при высоких температурах.

Основными разработчиками и производителями керамических материалов являются США и Япония. В табл. 36.1 приведена классификация основных видов керамики.

Исследование, проведенное Национальным бюро стандартов США, показало, что использование керамических материалов позволило к 2000 г. осуществить экономию ресурсов страны в размере более 3 млрд. долларов. Ожидаемая экономия была достигнута прежде всего за счет использования транспортных двигателей с деталями из керамики, керамических материалов для обработки резанием и оптокерамики для передачи информации. Помимо прямой экономии применение керамики позволит снизить расход дорогих и дефицитных металлов: титана и тантала в конденсаторах, вольфрама и кобальта в режущих инструментах, кобальта, хрома и никеля в тепловых двигателях.

Керамическая технология предусматривает следующие основные этапы: получение исходных порошков, консолидацию порошков, т. е. изготовление компактных материалов, их обработку и контроль изделий.

При производстве высококачественной керамики с высокой однородностью структуры используют порошки исходных материалов с размером частиц до 1 мкм. Процесс получения столь высокой степени дисперсности требует больших энергозатрат и является одним из основных этапов керамической технологии.

Измельчение производится механическим путем с помощью мелющих тел, а также путем распыления измельчаемого материала в жидком состоянии, осаждением на холодных поверхностях из парогазовой фазы, виброкавитационным воздействием на частицы, находящиеся в жидкости, с помощью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и другими методами. Для сверхтонкого помола (частицы менее 1 мкм) наиболее перспективны вибрационные мельницы, или атриторы.

Консолидация керамических материалов состоит из процессов формования и спекания. Различают три основные группы методов формования.

1. Прессование под действием сжимающего давления, при котором происходит уплотнение порошка за счет уменьшения пористости.

2. Пластичное формование выдавливанием прутков и труб через мундштук (экструзия) формовочных масс с пластификаторами, увеличивающими их текучесть.

3. Шликерное литье для изготовления тонкостенных изделий любой сложной формы, в котором для формования используют жидкие суспензии порошков.

При переходе от прессования к пластичному формованию и шликерному литью увеличиваются возможности изготовления

Характеристика основных видов керамики

Функциональный тип керамики	Используемые свойства	Применение	Используемые соединения
Электрокерамика	Электропроводность, электроизоляционные, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства	Интегральные схемы, конденсаторы, вибраторы, зажигатели, нагреватели, термисторы, транзисторы, фильтры, солнечные батареи, твердые электролиты	BeO, MgO, Y ₂ O ₃ , ZnO, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiC, B ₄ C, TiC, CdS, титанаты, Si ₃ N ₄
Магнетокерамика	Магнитные свойства	Головки магнитной записи, магнитные носители, магниты	Магнитно-мягкие и магнитно-твердые ферриты
Оптокерамика	Прозрачность, поляризация, флуоресценция	Лампы высокого давления, ИК-прозрачные окна, лазерные материалы, световоды, элементы оптической памяти, экраны дисплеев, модуляторы	Al ₂ O ₃ , MgO, Y ₂ O ₃ , SiO ₂ , ZrO ₂ , TiO ₂ , Y ₂ O ₃ , ThO ₂ , ZnS, CdS
Хемокерамика	Абсорбционная и адсорбционная способность, каталитическая активность, коррозионная стойкость	Сорбенты, катализаторы и их носители, электроды (например, топливных элементов), датчики влажности газов, элементы химических реакторов	ZnO, Fe ₂ O ₃ , SnO, SiO ₂ , MgO, BaS, CeS, TiB ₂ , ZrB ₂ , Al ₂ O ₃ , SiC, титаниды
Биокерамика	Биологическая совместимость, стойкость к биокоррозии	Протезы зубов, суставов	Системы оксидов
Терموкерамика	Жаропрочность, жаростойкость, огнеупорность, теплопроводность, коэффициент термического расширения (КТР), теплоемкость	Огнеупоры, тепловые трубы, футеровка высокотемпературных реакторов, электроды для металлургии, теплообменники, теплозащита	SiC, TiC, B ₄ C, TiB ₂ , ZrB ₂ , Si ₃ N ₄ , BeS, CeS, BeO, MgO, ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , композиты
Механокерамика	Твердость, прочность, модуль упругости, вязкость разрушения, износостойкость, триботехнические свойства, КТР, термостойкость	Керамика для тепловых двигателей, уплотнительная, антифрикционная и фрикционная керамики, режущий инструмент, пресс-инструмент, направляющие и другие износостойкие детали	Si ₃ N ₄ , ZrO ₂ , SiC, TiB ₂ , ZnB ₂ , TiC, TiN, WC, B ₄ C, Al ₂ O ₃ , BN, композиты

Функциональный тип керамики	Используемые свойства	Применение	Используемые соединения
Ядерная керамика	Радиационная стойкость, жаропрочность, жаростойкость, сечение захвата нейтронов, огнеупорность, радиоактивность	Ядерное горючее, футеровка реакторов, экранирующие материалы, поглотители излучения, поглотители нейтронов	UO_2 , $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$, UC, US, ThS, SiC, B_4C , Al_2O_3 , BeO
Сверхпроводящая керамика	Электропроводность	Линии электропередач, МГД-генераторы, накопители энергии, интегральные схемы, железнодорожный транспорт на магнитной подвеске, электромобили	Оксидные системы: La-Ba-Cu-O La-Sr-Cu-O Y-Ba-Cu-O

изделий сложной формы, однако усложняется процесс сушки изделий и удаления пластификаторов из керамического материала. Поэтому для изготовления изделий сравнительно простой формы предпочтение отдается прессованию, а более сложной – экструзии и шликерному литью.

При спекании отдельные частицы порошков превращаются в монолит и формируются окончательные свойства керамики. Процесс спекания сопровождается уменьшением пористости и усадкой.

Применяют печи для спекания при атмосферном давлении, установки горячего изостатического прессования (газостаты), прессы горячего прессования с усилием прессования до 1500 кН. Температура спекания в зависимости от состава может составлять до 2000–2200 °С.

Часто применяются совмещенные методы консолидации, сочетающие формование со спеканием, а в некоторых случаях – синтез образующегося соединения с одновременным формованием и спеканием.

Обработка керамики и контроль являются основными составляющими в балансе стоимости керамических изделий. По некоторым данным, стоимость исходных материалов и консолидации составляет всего лишь 11 % (для металлов 43 %), в то время как на обработку приходится 38 % (для металлов 43 %), а на контроль 51 % (для металлов 14 %). К основным методам обработки керамики относятся термообработка и размерная обработка поверхности. Термообработка керамики производится с целью кристаллизации межзеренной стеклофазы. При этом на 20–30 % повышаются твердость и вязкость разрушения материала.

Большинство керамических материалов с трудом поддается механической обработке. Поэтому основным условием керамиче-

ской технологии является получение при консолидации практически готовых изделий. Для доводки поверхностей керамических изделий применяют абразивную обработку алмазными кругами, электрохимическую, ультразвуковую и лазерную обработку. Эффективно применение защитных покрытий, позволяющих залечить мельчайшие поверхностные дефекты – неровности, риски и т. д.

Для контроля керамических деталей чаще всего используют рентгеновскую и ультразвуковую дефектоскопию.

Учитывая, что большинство керамических материалов имеет низкую вязкость и пластичность и соответственно низкую трещиностойкость для аттестации изделий применяют методы механики разрушения с определением коэффициента интенсивности напряжений K_{Ic} . Одновременно строят диаграмму, показывающую кинетику роста дефекта.

Количественно вязкость разрушения кристаллической керамики и стекла составляет около $1\text{--}2 \text{ МПа}/\text{м}^{1/2}$, в то время как для металлов значения K_{Ic} значительно выше (более $40 \text{ МПа}/\text{м}^{1/2}$). Прочность химических межатомных связей, благодаря которой керамические материалы обладают высокой твердостью, химической и термической стойкостью, одновременно обуславливает их низкую способность к пластической деформации и склонность к хрупкому разрушению.

Возможны два подхода к повышению вязкости разрушения керамических материалов. Один из них традиционный, связанный с совершенствованием способов измельчения и очистки порошков, их уплотнения и спекания. Второй подход состоит в торможении роста трещин под нагрузкой. Существует несколько способов решения этой проблемы. Один из них основан на том, что в некоторых керамических материалах, например в диоксиде циркония ZrO_2 , под давлением происходит перестройка кристаллической структуры. Исходная тетрагональная структура ZrO_2 переходит в моноклинную, имеющую на 3–5 % больший объем.

Расширяясь, зерна ZrO_2 сжимают трещину, и она теряет способность к распространению (рис. 36.1, а). При этом сопротивление хрупкому разрушению возрастает до $15 \text{ МПа}/\text{м}^{1/2}$.

Второй способ (рис. 36.1, б) состоит в создании композиционного материала путем введения в керамику волокон из более прочного керамического материала, например карбида кремния SiC . Развивающаяся трещина на своем пути встречает волокно и дальше не распространяется. Сопротивление разрушению стеклокерамики с волокнами SiC возрастает до $18\text{--}20 \text{ МПа}/\text{м}^{1/2}$, существенно приближаясь к соответствующим значениям для металлов.

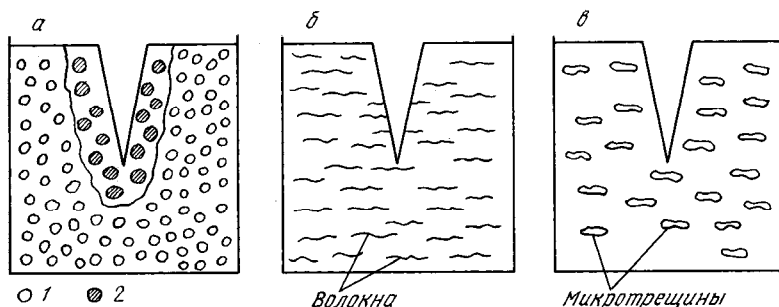


Рис. 36.1. Схема упрочнения конструкционной керамики включениями ZrO_2 (а), волокнами (б) и мелкими трещинами (в):

1 – тетрагональный ZrO_2 ; 2 – моноклинный ZrO_2

Третий способ состоит в том, что с помощью специальных технологий весь керамический материал пронизывают микротрещинами (рис. 36.1, в). При встрече основной трещины с микротрещиной угол в острие трещины возрастает, происходит затупление трещины и она дальше не распространяется.

Определенный интерес представляет физико-химический способ повышения надежности керамики. Он реализован для одного из наиболее перспективных керамических материалов на основе нитрида кремния Si_3N_4 . Способ основан на образовании определенного стехиометрического состава твердых растворов оксидов металлов в нитриде кремния, получивших название *сиалонов*. Примером высокопрочной керамики, образующейся в этой системе, являются сиалоны состава $Si_{6-x}Al_xN_{8-x}O_x$, где x – число замещенных атомов кремния, азота в нитриде кремния, составляющее от 0 до 4,2. Важным свойством сиалоновой керамики является стойкость к окислению при высоких температурах, значительно более высокая, чем у нитрида кремния.

36.2. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Принципиальными недостатками керамики являются ее хрупкость и сложность обработки. Керамические материалы плохо работают в условиях механических или термических ударов, а также при циклических условиях нагружения. Им свойственна высокая чувствительность к надразам. В то же время керамические материалы обладают высокой жаропрочностью, превосходной коррозионной стойкостью и малой теплопроводностью, что позволяет с успехом использовать их в качестве элементов тепловой защиты.

При температурах выше 1000 °С керамика прочнее любых сплавов, в том числе и суперсплавов, а сопротивление ползучести и жаропрочность ее выше.

К основным областям применения керамических материалов относятся режущий инструмент, детали двигателей внутреннего сгорания и газотурбинных двигателей и др.

Режущий керамический инструмент. Режущая керамика характеризуется высокой твердостью, в том числе при нагреве, износостойкостью, химической инертностью к большинству металлов в процессе резания. По комплексу этих свойств керамика существенно превосходит традиционные режущие материалы – быстрорежущие стали и твердые сплавы (табл. 36.2).

Высокие свойства режущей керамики позволили существенно повысить скорости механической обработки стали и чугуна (табл. 36.3).

Для изготовления режущего инструмента широко применяется керамика на основе оксида алюминия с добавками диоксида циркония, карбидов и нитридов титана, а также на основе бескислородных соединений – нитрида бора с кубической решеткой (β -BN), обычно называемого кубическим нитридом бора, и нитрида кремния Si_3N_4 . Режущие элементы на основе кубического нитрида бора

Т а б л и ц а 36.2

Сравнительные значения свойств инструментальных материалов

Свойство	Быстрорежущая сталь	Твердый сплав	Керамика на основе Al_2O_3
Твердость по Виккерсу, HV	850	1700	2100
Температура размягчения, °С	550	1100	1500
Температура начала образования окалины, °С	800	800	–

Т а б л и ц а 36.3

Сравнительные значения скоростей резания при точении керамическим инструментом и инструментом из твердого сплава

Обрабатываемый материал	Твердость	Скорость резания, м/мин, инструментом, оснащенным	
		керамикой	твердым сплавом
Углеродистая сталь	150–250 HB	250–300	100–200
Легированная сталь	46–56 HRC	100–160	25–65
Серый чугун	120–240 HB	300–400	100–200
Высокопрочный чугун	160–300 HB	200	50–100

Т а б л и ц а 36.4

Свойства основных марок режущей керамики

Фирма-изготовитель	Марка	Состав основной фазы	Твердость		Прочность при изгибе, МПа	Плотность, г/см ³	Средний размер зерен, мкм
			HRA	HV			
ВНИИТС (Россия)	ВО-13	Al ₂ O ₃	92	—	450–500	3,96	1–3
	ВОК-60	Al ₂ O ₃ + TiC	94	—	600–650	4,25	1–3
«Feldniuhle» (Германия)	SN60	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂	—	2200	600	3,97	2
	SN20	Al ₂ O ₃ + TiC	—	2100	600	4,28	2
	SN100	Si ₃ N ₄ + Y ₂ O ₃	—	1700	800	3,30	—
«Hertel» (Германия)	AC5	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂	—	1700	500	4,00	1,8
	MC2	Al ₂ O ₃ + TiC	—	2000	—	4,25	—
	HC1	Si ₃ N ₄	—	1500	800	3,30	—
«Sandvik Ceramant» (Швеция)	CC620	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂	—	1650	—	—	2–3
	CC650	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂ + TiO ₂	—	1800	400–500	4,27	—
	CC680	Si ₃ N ₄	91,2	1500	—	—	—
«Krupp-Widia» (Германия)	Widalox	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂ + TiO ₂	—	1730	650	4,12	—
«NGK» (США)	CX2	Al ₂ O ₃ + TiN	—	—	750	4,15	—
Россия	Эльбор	—	—	—	700	3,45	—

в зависимости от технологии получения, выпускаемые под названиями эльбор, боразон, композит 09 и др., имеют твердость, близкую к твердости алмазного инструмента, и сохраняют устойчивость к нагреву на воздухе до 1300–1400 °С. В отличие от алмазного инструмента кубический нитрид бора химически инертен по отношению к сплавам на основе железа. Его можно использовать для черного и чистового точения закаленных сталей и чугунов практически любой твердости.

Состав и свойства основных марок режущей керамики приведены в табл. 36.4.

Режущие керамические пластины используются для оснащения различных фрез, токарных резцов, расточных головок, специального инструмента.

Керамические двигатели. Из второго закона термодинамики следует, что для повышения КПД любого термодинамического процесса необходимо повышать температуру на входе в энергетическое преобразовательное устройство: $\text{КПД} = 1 - T_2/T_1$, где T_1 , T_2 – температуры на входе и выходе энергетического преобразовательного устройства соответственно. Чем выше температура T_1 , тем больше КПД. Однако максимально допустимые температуры определяются теплостойкостью материала. Конструкционная керамика допускает применение более высоких температур по сравнению с металлом и поэтому является перспективным материа-

лом для двигателей внутреннего сгорания и газотурбинных двигателей. Помимо более высокого КПД двигателей за счет повышения рабочей температуры преимуществом керамики является низкая плотность и теплопроводность, повышенная термо- и износостойкость. Кроме того, при ее использовании снижаются или отпадают расходы на систему охлаждения.

Вместе с тем следует отметить, что в технологии изготовления керамических двигателей остается ряд нерешенных проблем. К ним прежде всего относятся проблемы обеспечения надежности, стойкости к термическим ударам, разработки методов соединения керамических деталей с металлическими и пластмассовыми.

Наиболее эффективно применение керамики для изготовления дизельных адиабатных поршневых двигателей, имеющих керамическую изоляцию, и высокотемпературных газотурбинных двигателей.

Конструкционные материалы адиабатных двигателей должны быть устойчивы в области рабочих температур 1300–1500 К, иметь прочность при изгибе $\sigma_{изг}$ не менее 800 МПа и коэффициент интенсивности напряжений не менее 8 МПа · м^{1/2}. Этим требованиям в наибольшей мере удовлетворяют керамики на основе диоксида циркония ZrO₂ и нитрида кремния. Наиболее широко работы по керамическим двигателям проводятся в Японии и США. Японская фирма «Isuzu Motors Ltd» освоила изготовление форкамеры и клапанного механизма адиабатного двигателя, «Nissan Motors Ltd» – крыльчатки турбокомпрессора, фирма «Mazda Motors Ltd» – форкамеры и пальца толкателя.

Компания «Cammin Engine» (США) освоила альтернативный вариант двигателя грузовика с плазменными покрытиями из ZrO₂, нанесенными на днище поршня, внутреннюю поверхность цилиндра, впускные и выпускные каналы. Экономия топлива на 100 км пути составила более 30 %.

Фирма «Isuzu» (Япония) сообщила об успешной разработке керамического двигателя, работающего на бензине и дизельном топливе. Двигатель развивает скорость до 150 км/ч, коэффициент полноты сгорания топлива на 30–50 % выше, чем у обычных двигателей, а масса на 30 % меньше.

Конструкционной керамике для газотурбинных двигателей в отличие от адиабатного двигателя не требуется низкая теплопроводность. Учитывая, что керамические детали газотурбинных двигателей работают при более высоких температурах, они должны сохранять прочность на уровне 600 МПа при температурах до 1470–1670 К (в перспективе до 1770–1920 К) при пластической деформации не более 1 % за 500 ч работы. В качестве материала для таких ответственных деталей газотурбинных двигателей, как

камера сгорания, детали клапанов, ротор турбокомпрессора, статор, используют нитриды и карбиды кремния, имеющие высокую теплостойкость.

Повышение тактико-технических характеристик авиационных двигателей невозможно без применения керамических материалов.

Керамика специального назначения. К керамике специального назначения относятся сверхпроводящая керамика (см. гл. 12), керамика для изготовления контейнеров с радиоактивными отходами, броневой защиты военной техники и тепловой защиты головных частей ракет и космических кораблей.

Контейнеры для хранения радиоактивных отходов. Одним из сдерживающих факторов развития ядерной энергетики является сложность захоронения радиоактивных отходов. Для изготовления контейнеров применяют керамику на основе оксида B_2O_3 и карбида бора B_4C в смеси с оксидом свинца PbO или соединениями типа $2PbO \cdot PbSO_4$. После спекания такие смеси образуют плотную керамику с малой пористостью. Она характеризуется сильной поглощающей способностью по отношению к ядерным частицам – нейтронам и γ -квантам.

Ударопрочная броневая керамика. Впервые броневая керамика была использована в авиации армии США во время войны во Вьетнаме. С тех пор непрерывно растет применение армиями разных стран брони из керамики в комбинации с другими материалами для защиты сухопутных боевых машин, кораблей, самолетов и вертолетов. По разным оценкам рост применения броневой керамической защиты составляет около 5–7 % в год. Одновременно наблюдается рост производства композиционной брони для индивидуальной защиты сил охраны правопорядка, обусловленный ростом преступности и актов терроризма.

По своей природе керамические материалы являются хрупкими. Однако при высокой скорости нагружения, например в случае взрывного удара, когда эта скорость превышает скорость движения дислокаций в металле, пластические свойства металлов не будут играть никакой роли и металл будет таким же хрупким, как и керамика. В этом конкретном случае керамика существенно прочнее металла.

Важными свойствами керамических материалов, обусловивших их применение в качестве брони, являются высокие твердость, модуль упругости, температура плавления (разложения) при в 2–3 раза меньшей плотности. Сохранение прочности при нагреве позволяет использовать керамику для бронепрожигающих снарядов.

В качестве критерия пригодности материала для броневой защиты M может быть использовано следующее соотношение:

$$M = EH_{\kappa}\sigma_{\text{в}}T_{\text{пл}}/\gamma,$$

где E – модуль упругости, ГПа; H_{κ} – твердость по Кнупу, ГПа; $\sigma_{\text{в}}$ – предел прочности, МПа; $T_{\text{пл}}$ – температура плавления, К; γ – плотность, г/см³.

В табл. 36.5 приведены основные свойства широко применяемых броневых керамических материалов в сравнении со свойствами броневой стали. Наиболее высокие защитные свойства имеют материалы на основе карбида бора. Их массовое применение сдерживается высокой стоимостью метода прессования. Поэтому плитки из карбида бора используют при необходимости существенного снижения массы броневой защиты, например для защиты кресел и автоматических систем управления вертолетов, экипажа и десанта. Керамику из диборида титана, имеющую наибольшую твердость и модуль упругости, применяют для защиты от тяжелых броневых и бронепрожигающих танковых снарядов.

Для массового производства керамики наиболее перспективен сравнительно дешевый оксид алюминия. Керамику на его основе используют для защиты живой силы, сухопутной и морской военной техники.

По данным фирмы «Morgan M. Ltd» (США), пластина из карбида бора толщиной 6,5 мм или из оксида алюминия толщиной 8 мм останавливает пулю калибром 7,62 мм, летящую со скоростью более 800 м/с при выстреле в упор. Для достижения того же эффекта стальная броня должна иметь толщину 10 мм, при этом масса ее будет в 4 раза больше, чем у керамической.

Т а б л и ц а 36.5

Свойства ударопрочной керамики

Материал	Плотность γ , г/см ³	Твердость по Кнупу H_{κ} , ГПа	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	E , ГПа	$T_{\text{пл}}$, К	Критерий бронестойкости M , (ГПа · м) ³ × × К/кг
Горячепрессованный карбид бора B_4C	2,5	30	300	450	3300	$5,3 \cdot 10^3$
Горячепрессованный диборид титана TiB_2	4,5	33	350	570	3400	$5,0 \cdot 10^3$
Карбид кремния SiC	3,1	21	200	410	3300	$1,8 \cdot 10^3$
Спеченный оксид алюминия Al_2O_3	3,9	18	370	390	2320	$1,5 \cdot 10^3$
Броневая сталь	7,8	3,5	3000	210	1950	$0,5 \cdot 10^3$

Наиболее эффективно применение композиционной брони, состоящей из нескольких разнородных слоев. Наружный керамический слой воспринимает основную ударную и тепловую нагрузку, дробится на мелкие частицы и рассеивает кинетическую энергию снаряда. Остаточная кинетическая энергия снаряда поглощается упругой деформацией подложки, в качестве которой может использоваться сталь, дюралюминий или кевларовая ткань в несколько слоев. Эффективно покрытие керамики легкоплавким инертным материалом, играющим роль своеобразной смазки и несколько изменяющим направление летящего снаряда, что обеспечивает рикошет.

Конструкция керамической брони показана на рис. 36.2. Бронепанель состоит из отдельных последовательно соединенных керамических пластин размером 50×50 или 100×100 мм. Для защиты от бронебойных пуль калибром 12,6 мм используют пластины из Al_2O_3 толщиной 15 мм и 35 слоев кевлара, а от пуль калибром 7,62 мм, находящихся на вооружении НАТО, – пластины из Al_2O_3 толщиной 6 мм и 12 слоев кевлара.

Во время войны в Персидском заливе широкое использование армией США керамической брони из Al_2O_3 , SiC и B_4C показало ее высокую эффективность. Для броневой защиты также перспективно применение материалов на основе AlN , TiB_2 и полиамидных смол, армированных керамическими волокнами.

Керамика в ракетно-космическом машиностроении. При полете в плотных слоях атмосферы головные части ракет, космических кораблей, кораблей многоразового использования, нагреваемые до высокой температуры, нуждаются в надежной теплозащите.

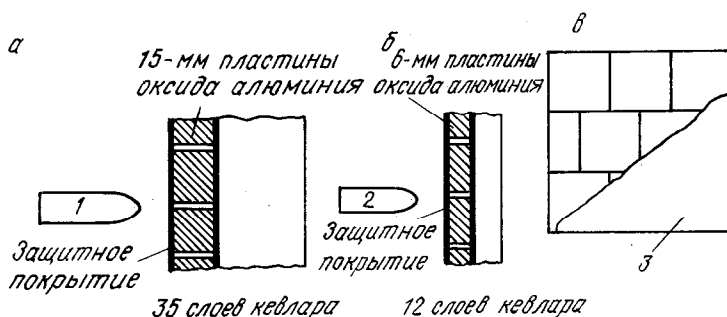


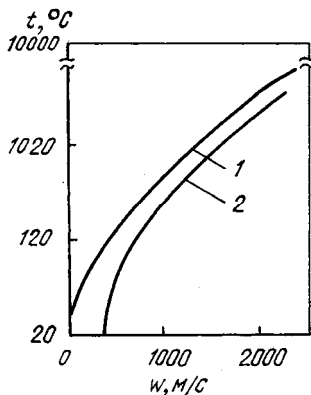
Рис. 36.2. Конструкция керамической бронепанели:

а, б – составные элементы бронепанели для защиты от бронебойных пуль разного калибра; в – фрагмент бронепанели, собранной из элементов а и б;

1 – бронебойная пуля калибра 12,7 мм; 2 – пуля калибра 7,62 мм; 3 – защитное покрытие частично снято

Рис. 36.3. Ориентировочная зависимость температуры лобовых поверхностей головных частей ракет от скорости их движения:

1 – над уровнем моря; 2 – на высоте 12 000 м над уровнем моря



На рис. 36.3 показана зависимость температуры нагрева головных частей летательных аппаратов от скорости их полета. Материалы для тепловой защиты должны обладать высокой теплоустойчивостью и прочностью в сочетании с минимальными значениями коэффициента термического расширения, теплопроводности и плотности.

Исследовательский центр НАСА США (NASA Ames Research Centre) разработал составы теплозащитных волокнистых керамических плит, предназначенных для космических кораблей многоразового использования. Свойства плит ряда составов приведены в табл. 36.6. Средний диаметр волокон 3–11 мкм.

Для повышения прочности, отражательной способности и абляционных* характеристик внешней поверхности теплозащитных материалов их покрывают слоем эмали толщиной около 300 мкм. Эмаль, содержащую SiC или 94 % SiO₂ и 6 % B₂O₃, в виде шликера наносят на поверхность, а затем подвергают спеканию при 1470 К. Плиты с покрытиями используют в наиболее нагреваемых местах космических кораблей, баллистических ракет и гиперзвуковых самолетов. Они выдерживают до 500 десятиминутных нагревов в электродуговой плазме при температуре 1670 К. Варианты

Т а б л и ц а 36.6

Составы и свойства теплозащитных плит из волокнистой керамики для космических кораблей многоразового использования

Марка материала	Состав, % (мас.)		Al ₂ O ₃	α , 10 ⁻⁷ К ⁻¹	$\sigma_{\text{сж}}$, кПа	Плотность γ , г/см ³	Температура поверхности теплозащиты, К	Абляция за 60 с, м	Средняя скорость уноса, м/с
	SiO ₂	Боросиликатное стекло							
FRCI	78	22	—	7,2	1800	0,18–0,22	1670–1733	0,012–0,014	3,9 · 10 ⁻³
АЕТВ12-20	68	12	20	10,1	2800	0,17–0,18	1670–1790	0,02–0,03	2,3 · 10 ⁻³
НТР16-22	78	—	22	9,9	—	0,22–0,27	1730	0,025	—

* Абляция (от лат. ablatio – отнимание, отнесение) – унос массы с поверхности твердого тела потоком горячих газов.

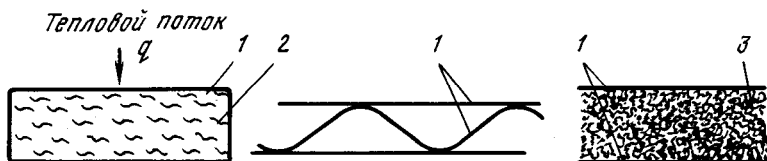


Рис. 36.4. Системы керамической теплозащиты лобовых поверхностей летательных аппаратов для температур от 1260 до 1700 °С:

1 – керамика на основе SiC или Si_3N_4 ; 2 – теплоизоляция; 3 – спеченная керамика

системы керамической теплозащиты лобовых поверхностей летательных аппаратов приведены на рис. 36.4.

Высокопористый волокнистый слой теплоизоляции на основе FRCI, АЕТВ или НТР защищен облицовкой из слоя карбида кремния. Облицовочный слой предохраняет теплоизолирующий слой от абляционного и эрозийного разрушения и воспринимает основную тепловую нагрузку.

Г л а в а 37

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

37.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И КЛАССИФИКАЦИЯ

Традиционно применяемые металлические и неметаллические материалы в значительной мере достигли своего предела конструктивной прочности. Вместе с тем развитие современной техники требует создания материалов, надежно работающих в сложной комбинации силовых и температурных полей, при воздействии агрессивных сред, излучений, глубокого вакуума и высоких давлений. Зачастую требования, предъявляемые к материалам, могут носить противоречивый характер. Удовлетворить эти требования можно путем использования композиционных материалов.

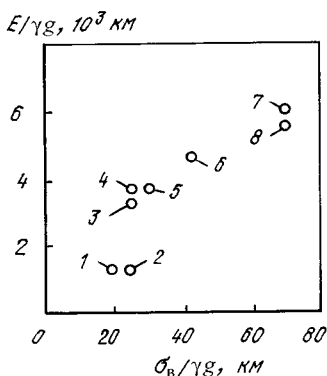
Композиционным материалом (КМ) или композитом называют объемную гетерогенную систему, состоящую из сильно различающихся по свойствам, взаимно нерастворимых компонентов, строение которой позволяет использовать преимущества каждого из них.

Принцип построения КМ человек заимствовал у природы. Типичными композиционными материалами являются стволы деревьев, стебли растений, кости человека и животных.

КМ позволяют иметь заданное сочетание разнородных свойств: высокой удельной прочности и жесткости, жаропрочности, износостойкости, теплозащитных свойств и др. Спектр свойств КМ

Рис. 37.1. Взаимосвязь удельной прочности и удельного модуля упругости некоторых неармированных и композиционных материалов, армированных волокнами [50 % (об.)]:

1 – алюминий; 2 – титан и сталь; 3 – титан, армированный бериллиевой проволокой; 4 – титан, армированный волокнами SiC; 5 – титан, армированный волокнами борсика (SiC/B/W); 6 – алюминий, армированный борными волокнами; 7 – эпоксидная смола, армированная волокнами графита; 8 – эпоксидная смола, армированная борными волокнами



невозможно получить при использовании обычных материалов. Их применение дает возможность создавать ранее недоступные принципиально новые конструкции.

Благодаря КМ стал возможен новый качественный скачок в увеличении мощности двигателей, уменьшении массы машин и конструкций и повышении весовой эффективности транспортных средств и авиационно-космических аппаратов.

Важными характеристиками материалов, работающих в этих условиях, являются удельная прочность $\sigma_v/\gamma g$ и удельная жесткость $E/\gamma g$, где σ_v – временное сопротивление, E – модуль нормальной упругости, γ – плотность материала, g – ускорение свободного падения. По удельной прочности и жесткости композиционные материалы превосходят все известные конструкционные сплавы (рис. 37.1).

КМ состоят из сравнительно пластичного матричного материала-основы и более твердых и прочных компонентов, являющихся наполнителями. Свойства КМ зависят от свойств основы, наполнителей и прочности связи между ними.

Матрица связывает композицию в монолит, придает ей форму и служит для передачи внешних нагрузок арматуре из наполнителей. В зависимости от материала основы различают КМ с металлической матрицей, или металлические композиционные материалы (МКМ), с полимерной – полимерные композиционные материалы (ПКМ) и с керамической – керамические композиционные материалы (ККМ).

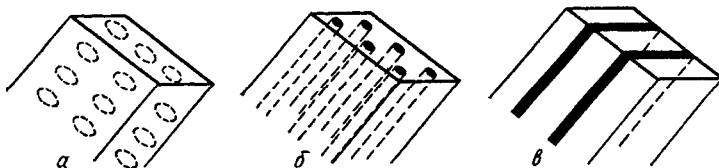


Рис. 37.2. Схемы строения композиционных материалов:

а – дисперсноупрочненные; б – волокнистые; в – слоистые

Ведущую роль в упрочнении КМ играют наполнители, часто называемые *упрочнителями*. Они имеют высокую прочность, твердость и модуль упругости. По типу упрочняющих наполнителей КМ подразделяют на *дисперсноупрочненные, волокнистые и слоистые* (рис. 37.2).

В дисперсноупрочненные КМ искусственно вводят мелкие равномерно распределенные тугоплавкие частицы карбидов, оксидов, нитридов и др., не взаимодействующие с матрицей и не растворяющиеся в ней вплоть до температуры плавления фаз. Чем мельче частицы наполнителя и меньше расстояние между ними, тем прочнее КМ. В отличие от волокнистых, в дисперсноупрочненных КМ основным несущим элементом является матрица. Ансамбль дисперсных частиц наполнителя упрочняет материал за счет сопротивления движению дислокаций при нагружении, что затрудняет пластическую деформацию. Эффективное сопротивление движению



Рис. 37.3. Схемы армирования волокнистых (а) и слоистых композиционных материалов (б)

дислокаций создается вплоть до температуры плавления матрицы, благодаря чему дисперсноупрочненные КМ отличаются высокой жаропрочностью и сопротивлением ползучести.

Арматурой в волокнистых КМ могут быть волокна различной формы: нити, ленты, сетки разного плетения. Армирование волокнистых КМ может осуществляться по одноосной, двухосной и трехосной схеме (рис. 37.3, а).

Прочность и жесткость таких материалов определяется свойствами армирующих волокон, воспринимающих основную нагрузку. Армирование дает больший прирост прочности, но дисперсное упрочнение технологически легче осуществимо.

Слоистые композиционные материалы (рис. 37.3, б) набираются из чередующихся слоев наполнителя и матричного материала (типа "сэндвич"). Слои наполнителя в таких КМ могут иметь различную ориентацию. Возможно поочередное использование слоев наполнителя из разных материалов с разными механическими свойствами. Для слоистых композиций обычно используют неметаллические материалы.

37.2. ДИСПЕРСНОУПРОЧНЕННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

При дисперсном упрочнении частицы блокируют процессы скольжения в матрице. Эффективность упрочнения при условии минимального взаимодействия с матрицей зависит от вида частиц, их объемной концентрации, а также от равномерности распределения в матрице. Применяют дисперсные частицы тугоплавких фаз типа Al_2O_3 , SiO_2 , BN, SiC, имеющие малую плотность и высокий модуль упругости. КМ обычно получают методом порошковой металлургии, важным преимуществом которого является изотропность свойств в различных направлениях.

В промышленности обычно применяют дисперсноупрочненные КМ на алюминиевой и реже – никелевой основах. Характерными представителями этого вида композиционных материалов являются материалы типа САП (спеченная алюминиевая пудра), которые состоят из алюминиевой матрицы, упрочненной дисперсными частицами оксида алюминия. Алюминиевый порошок получают распылением расплавленного металла с последующим измельчением в шаровых мельницах до размера около 1 мкм в присутствии кислорода. С увеличением длительности помола пудра становится мельче и в ней повышается содержание оксида алюминия. Дальнейшая технология производства изделий и полуфабрикатов из САП включает холодное прессование, предварительное спекание, горячее прессование, прокатку или выдавливание спеченной алюминиевой заготовки в форме готовых изделий, которые можно подвергать дополнительной термической обработке.

Сплавы типа САП удовлетворительно деформируются в горячем состоянии, а сплавы с 6–9 % Al_2O_3 – и при комнатной температуре. Из них холодным волочением можно получить фольгу толщиной до 0,03 мм. Эти материалы хорошо обрабатываются резанием и обладают высокой коррозионной стойкостью.

Марки САП, применяемые в России, содержат 6–23 % Al_2O_3 . Различают САП-1 с содержанием 6–9, САП-2 с 9–13, САП-3 с 13–18 % Al_2O_3 . С увеличением объемной концентрации оксида алюминия возрастает прочность композиционных материалов. При комнатной температуре характеристики прочности САП-1 следующие: $\sigma_{\text{в}} = 280$ МПа, $\sigma_{0,2} = 220$ МПа; САП-3: $\sigma_{\text{в}} = 420$ МПа, $\sigma_{0,2} = 340$ МПа.

Материалы типа САП обладают высокой жаропрочностью и превосходят все деформируемые алюминиевые сплавы. Даже при температуре 500 °С они имеют $\sigma_{\text{в}}$ не менее 60–110 МПа. Жаропрочность объясняется тормозящим действием дисперсных частиц на процесс рекристаллизации. Характеристики прочности сплавов типа САП весьма стабильны. Испытания длительной прочности сплавов типа САП-3 в течение 2 лет практически не повлияли на уровень свойств как при комнатной температуре, так и при нагреве до 500 °С. При 400 °С прочность САП в 5 раз выше прочности стареющих алюминиевых сплавов.

Влияние температуры на механические свойства сплавов типа САП показано ниже:

$T_{\text{исп}}, ^\circ\text{C}$	20	100	200	300	400	500
$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	265	235	190	155	120	105
$\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	380	315	235	175	130	105
$\delta, \%$	7,0	6,5	5,0	3,5	2,0	2,5

Сплавы типа САП применяют в авиационной технике для изготовления деталей с высокой удельной прочностью и коррозионной стойкостью, работающих при температурах до 300–500 °С. Из них изготавливают штоки поршней, лопатки компрессоров, оболочки тепловыделяющих элементов и трубы теплообменников.

37.3. ВОЛОКНИСТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Помимо обеспечения прочности и монолитности конструкции матрица должна иметь необходимую пластичность и быть работоспособной в той температурной области, для которой предназначен КМ.

Для изготовления КМ, применяемых при температурах ниже 200 °С, используют полимерные матрицы. К таким композитам относятся стеклопластики, армированные короткими стеклянными

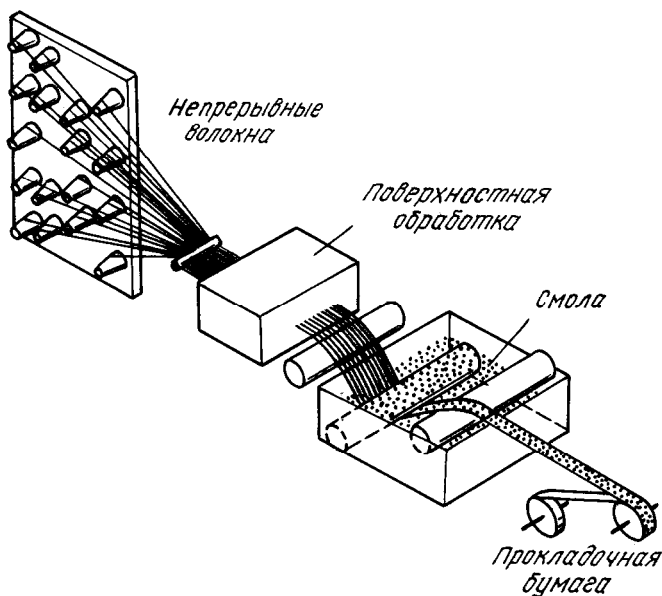


Рис. 37.4. Схема изготовления композиционного материала

волокнами в матрице из полиэфирной смолы. Стеклопластики применяют для изготовления корпусов автомобилей, лодок, некоторых бытовых приборов. В качестве матриц также используют термореактивные полимеры, в которых поперечные связи между основными цепями формируют жесткую структуру с трехмерной сеткой. Такими полимерами являются эпоксидные смолы, которые благодаря поперечным связям имеют более высокую термостойкость. На рис. 37.4 схематически показан способ изготовления такого композита. Волокна сматывают с бобин, подвергают поверхностной обработке, улучшающей адгезию, протягивают в ванну, где их покрывают полимерной смолой. Смола скрепляет волокна в плоский жгут – ленту. Готовые ленты собирают в слоистый листовый материал (аналог фанеры) или же наматывают в более сложные формы. Собранный в листы или намотанный материал отверждают термообработкой. Слои можно накладывать поочередно с разным направлением волокон и формировать в композите клетчатую структуру арматуры. Это придает материалу жесткость.

Недостатком такого композита является отсутствие поперечного армирования в каждом отдельном слое и между слоями. Поэтому материал может расслаиваться. К тому же появившаяся

трещина в объемном образце из такого КМ легко находит путь распространения между слоями. Для устранения этих недостатков изготавливают тканые КМ.

Для работы при более высоких температурах применяют металлические матрицы. Обычно используют металлы с малой плотностью: алюминий, реже – магний, титан.

Металлические КМ обладают рядом преимуществ перед полимерными. Помимо более высокой рабочей температуры, они характеризуются лучшей изотропией и большей стабильностью свойств в процессе эксплуатации, более высокой эрозионной стойкостью.

Пластичность металлических матриц сообщает конструкции необходимую вязкость. Это способствует быстрому выравниванию локальных механических нагрузок.

Высокая теплопроводность металлических КМ предохраняет от локальных перегревов, что особенно важно для таких изделий, как наконечники ракет и ведущие кромки крыльев.

Высокая электропроводность металлических КМ хорошо защищает их от электромагнитного излучения, молнии, снижает опасность статического электричества.

Важным преимуществом металлических КМ является более высокая технологичность процесса изготовления, формовки, термообработки, формирования соединений и покрытий.

Свойства основных металлических матриц представлены в табл. 37.1.

Для наиболее высоких рабочих температур в качестве матричного материала применяют керамику. Ее основной недостаток – отсутствие пластичности – в некоторой степени компенсируется армирующими волокнами, тормозящими распространение трещин в керамике.

Использование в качестве матричного материала аморфного углерода, а в качестве армирующего материала – волокон из кристаллического углерода (графита) позволило создать композит, выдерживающий нагрев до 2500 °С. Такой углерод-углеродный

Т а б л и ц а 37.1

Свойства металлических матриц

Матрица	γ , г/см ³	σ_b , МПа	E , ГПа	α , 10 ⁻⁶ К ⁻¹
Al	2,63–2,80	250–573	69–73	11–13
Mg	1,74–1,83	200–280	43–45	14–15
Ni	4,5	500–1200	113	9–10
Cu	8,94	220–400	132	17–18

композит перспективен для космонавтики и заатмосферной авиации. Толчком к интенсивному использованию углерод-углеродных композитов в США послужили работы по программе создания космических кораблей многоразового использования. Недостаток углеродной матрицы состоит в возможном окислении и абляции. Для предотвращения этих явлений композит покрывают тонким слоем карбида кремния.

Таким образом, наиболее важным критерием выбора матричного материала является рабочая температура эксплуатации композита.

Помимо высокой прочности и жесткости, основными требованиями, предъявляемыми к волокнам для КМ, является хорошее смачивание материала волокна расплавленной матрицей в процессе изготовления композита. Важными условиями являются слабое взаимодействие волокна с материалом матрицы и его высокая окислительная стойкость.

Для армирования металлических КМ обычно используют непрерывные волокна: углеродные (УВ), борные (В), оксида алюминия (Al_2O_3), карбида кремния (SiC), карбида бора (B_4C), нитрида бора (BN), диборида титана (TiB_2), оксида кремния (SiO_2). Также в качестве волокон применяют металлическую тонкую проволоку, полученную методом волочения из стали, вольфрама, титана, молибдена и бериллия. Реже используют нитевидные специально выращенные кристаллы разных материалов.

Наибольшее распространение для армирования металлических КМ получили непрерывные или дискретные углеродные и борные волокна, свойства которых приведены в табл. 37.2.

Волокна бора обычно получают осаждением бора из газовой фазы при диссоциации его галоидных соединений, например треххлористого бора BCl_3 . Бор осаждается на основу из тонкой (12 мкм)

Т а б л и ц а 37.2

Свойства волокон для армирования металлических КМ

Тип волокна	Основа	γ , г/см ³	σ_b , ГПа	E , ГПа	α , $10^{-6} K^{-1}$
C	ПАН	1,7–2,0	1,7–3,2	170–517	–1,0 ... –1,5
	Вискоза	1,6–1,8	0,6–3,2	400–525	
	Пек	2,0	1,1–2,1	380–700	
SiC	Ha W	3,15	3,1–3,4	420–450	3,8–5,0
	Ha УВ	3,05	3,45	400–420	
В	Ha W	2,49	3,52	400	4,8–5,0
	Ha УВ	2,25	3,32	380	
B–SiC	Ha W	2,50	2,9	400	4,9
Al_2O_3	–	3,90	3,9–4,3	380–500	8,5

вольфрамовой нити, нагретой до 1100–1200 °С. В процессе осаждения бор диффундирует в вольфрамовую основу, образуя бориды вольфрама в сердцевине волокна. Время пребывания волокна в реакционной камере составляет 1–2 мин. Общий диаметр борного волокна составляет 100–150 мкм.

Сырьем для получения высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон являются такие полимеры с высоким содержанием углерода, как полиакрилонитрил (ПАН), и реже – пек и вискоза. ПАН-волокно выдавливают через малые отверстия и подвергают пиролизу в инертной атмосфере при температуре около 2000 °С. Углеродные волокна выпускают в виде нитей, содержащих до 10000 элементарных волокон, диаметр которых составляет около 7 мкм. Модуль и прочность волокна не изменяется при нагреве его до 600 °С.

Композиты получают разными методами. К ним относятся пропитка пучка волокон жидкими расплавами алюминия и магния, плазменное напыление, применение методов горячего прессования иногда с последующей гидроэкструзией или прокаткой заготовок. При армировании непрерывными волокнами композиций типа "сэндвич", состоящих из чередующихся слоев алюминиевой фольги и волокон, применяют прокатку, горячее прессование, сварку взрывом, диффузионную сварку. Отливку прутков и труб, армированных высокопрочными волокнами, получают из жидкометаллической фазы. Пучок волокон непрерывно проходит через ванну с расплавом и пропитывается под давлением жидким алюминием, магнием или жидкой смолой в случае изготовления полимерного материала. При выходе из пропиточной ванны волокна соединяются и пропускаются через фильеру, формирующую прутки или трубу. Этот метод обеспечивает максимальное наполнение композита волокнами (до 85 %), их однородное распределение в поперечном сечении и непрерывность процесса.

Для многих видов волокон разработаны технологические процессы нанесения покрытий для обеспечения лучшей смачиваемости, окалинстойкости и оптимального взаимодействия волокна с матрицей. Борные волокна защищают от реагирования с расплавами титана и алюминия созданием на поверхности диффузионного барьера из карбидов кремния или бора. Волокна бора, защищенные карбидом кремния, называют borsic (борсик). Из-за высокой окислительной способности углеродных волокон на их поверхность наносят специальные покрытия, а процессы переработки осуществляют в защитной атмосфере.

Углеродные волокна имеют отрицательное значение температурного коэффициента линейного расширения, благодаря чему

появляется возможность при соответствующей укладке волокон получать α , близкий к нулю.

Волокна карбида кремния получают методом химического осаждения из паровой фазы на подложку из борного или углеродного волокна. Эти волокна имеют хорошую теплостойкость, стойкость к окислению и мало реагируют с металлом.

37.4. СЛОИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ

Материалом основы композитов со слоистым строением являются пластмасса, металл или керамика. В качестве наполнителей применяются полимерные волокна, ленты из тканей, трикотажа и других материалов. Хорошо известные ламинаты изготовлены из смол, армированных полимерными волокнами или стеклотканью. Они широко применяются в строительстве, машиностроении, мебельной промышленности, спортивном снаряжении, домашнем хозяйстве и т. д.

К этой же группе композитов относятся абляционные материалы для тепловой защиты ракет, изготовленные на базе феноло-формальдегидных смол с углеродным или стекловолокном. В этих материалах часто используется стеклоткань, которая при многослойном нанесении обеспечивает высокие механические свойства изделий, например тонкостенных труб, втулок и др.

Встречаются композиты, в которых слоистым связующим являются алюминиевые, титановые, медные, никелевые и кобальтовые листы и фольги, а слоями, определяющими специальные свойства и применение, – керамика, интерметаллидные соединения или другие металлы.

Слоистые керамические композиты используют в экстремальных условиях. Компонентами этого типа композиционных материалов чаще всего являются керамика, углерод и металлы, например корунд, пиролитический графит, карбиды, оксиды, нитриды в композиции с алюминием, медью, титаном, никелем, кобальтом, танталом, железом. Такие материалы нашли применение в космических аппаратах для изготовления теплоизоляционных силикатных плиток из корунда, боросиликата, углеродных карборундовых ламинатов.

37.5. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Физико-механические свойства основных компонентов КМ на основе алюминиевой матрицы приведены в табл. 37.3.

Строение композиционного материала в виде ленты толщиной 0,5 мм, содержащей волокна бора в алюминиевой матрице, показано

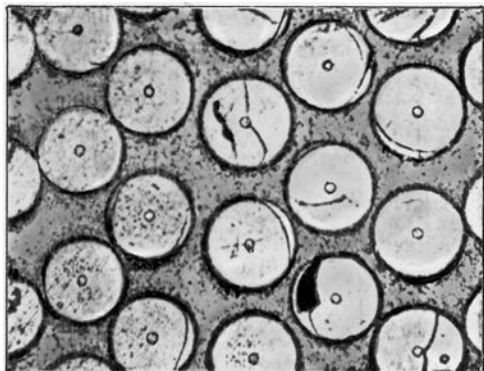
Свойства компонентов КМ на основе алюминиевой матрицы

Тип волокна	γ , г/см ³	σ_b , МПа	E , ГПа	$\sigma_b/\gamma g$, км	$E/\gamma g$, 10 ⁹ км	α , 10 ⁻⁶ К ⁻¹	T_{max} , °С
Матрица из Al-сплава	2,63–2,8	250–573	69–73	20	2,5	11–13	150
C	2,1–2,3	850/70	360/35	90	20	1,0–3,6	500
B	2,6	1800/330	250/140	70	10	6,0	540
SiC	2,85–2,9	1600/350	230/140	56	7	6,1	300
B · SiC	2,7–2,8	1400/320	220/180	50	—	—	—
Al ₂ O ₃	3,4	1200	260/140	34	7	—	—

П р и м е ч а н и е. В числителе – продольные значения прочностных характеристик, в знаменателе – поперечные.

на рис. 37.5. Хорошая совместимость матрицы с армирующим элементом, высокие прочностные свойства борного волокна и удовлетворительная пластичность материала матрицы определяют высокие удельные значения прочности и жесткости МКМ (отношение временного сопротивления и модуля упругости к плотности) в сочетании с хорошей технологичностью и конструкционной надежностью изделий из этого материала.

Для создания металлических КМ с еще более малой плотностью применяется магний. Композиционные материалы на основе магния на 30 % легче, чем сплавы алюминия. У металлических КМ на основе магния хорошие удельные свойства, стабильный температурный коэффициент линейного расширения в широком диапазоне температур, что достигается за счет комбинаций свойств матрицы и волокна и может регулироваться в зависимости от конкретных условий использования. Такие материалы можно получать в форме отливок, включая плоские плиты, трубы, прутки и изделия специальной формы.



Магний – один из легких металлов, для которого не возникает проблем взаимодействия с углеродными, борными волокнами и волокнами из карбида кремния. Перспективная система углеродные волокна – магний обладает самыми высокими удельными характеристиками: $E_{уд} \approx$

Рис. 37.5. Строение композиционного материала Al–B

Т а б л и ц а 37.4

Свойства металлических КМ на основе магниевой матрицы

Свойства	Магниевые сплавы	Армирующие волокна		
		С	В	Al ₂ O ₃
γ , г/см ³	1,74–1,83	1,9–1,95	2,15	2,5–2,9
σ_b , МПа	200–280	825	550	530
E , ГПа	43–45	352	150	210
$\sigma_{уд}$, км	15,5	115*	25	20
$E_{уд}$, 10 ³ км	2,5	23*	7	8
α , 10 ⁻⁶ К ⁻¹	14–15	—	—	—
T_{max} , °С	—	300–320	—	—
* Проектируемые значения свойств.				

$\approx 23,5 \cdot 10^3$ км, $\sigma_{уд} \approx 115$ км. Некоторые свойства металлических КМ на основе магниевой матрицы приведены в табл. 37.4.

Системы углеродные волокна – алюминий и углеродные волокна – магний перспективны для использования в авиационной технике, а также в космосе, благодаря высоким значениям удельной прочности и жесткости, малому температурному коэффициенту линейного расширения и сравнительно высокой теплопроводности.

Металлы с высокой пластичностью и прочностью хорошо совмещаются с высокопрочными и жесткими волокнами с низкой плотностью и пластичностью, образуя КМ с повышенной жесткостью и малой массой. Примером такой комбинации может быть титан, армированный волокнами бора или карбида кремния. Однако

Т а б л и ц а 37.5

Свойства металлических КМ на основе титановой матрицы

Свойства	Титановые сплавы	Армирующие волокна		
		В	SiC	В · SiC
γ , г/см ³	4,5	3,3–3,5	3,8–4,0	3,7–3,9
σ_b , МПа	500–1200	1500/550	1720/650	1400/550
E , ГПа	113	230	250/200	290/200
$\sigma_{уд}$, км	27	43	46	37
$E_{уд}$, 10 ³ км	2,6	6,5	7,5	7,5
α , 10 ⁻⁶ К ⁻¹	9	—	—	4,5–5,7
T_{max} , °С	490	650	700	—
П р и м е ч а н и е. В числителе – продольные значения прочностных характеристик, в знаменателе – поперечные.				

такие системы имеют пониженную усталостную прочность из-за остаточных напряжений и химического взаимодействия между волокнами и матрицей при высоких температурах изготовления. Кроме того, механическая обработка КМ на основе титановой матрицы представляет большие трудности. Недостатком этого вида КМ является также высокая реакционная способность титановой матрицы. Свойства металлических КМ на основе титановой матрицы приведены в табл. 37.5.

Влияние температуры испытания на удельные прочность и жесткость композиционных материалов показано на рис. 37.6.

На рис. 37.7 приведены типичные свойства композиционного материала на основе алюминиевого сплава, армированного борным волокном (с покрытием карбидом кремния). Заштрихованные области – данные различных авторов.

Прочность и модуль упругости, а также сопротивление материалов удару для однонаправленных композиционных материалов на основе алюминия, магния и титана повышаются по мере увеличения в композиции объемного содержания волокон.

Для очень высоких температур, например в камерах сгорания реактивных двигателей, используются системы, содержащие молибденовую и вольфрамовую проволоку в матрицах из титана и суперсплавов. Наибольшей прочностью при температуре 1093 °C обладает проволока из сплава W-Re-Hf-C: $\sigma_b = 2,2$ ГПа, что в 6 раз больше прочности никелевых или кобальтовых суперсплавов при такой же температуре.

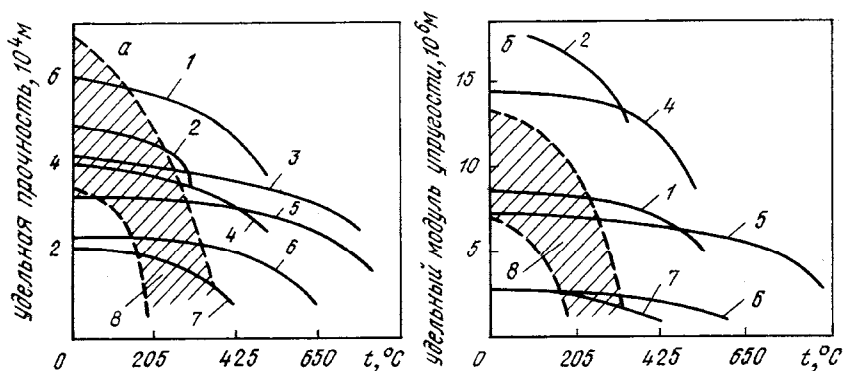


Рис. 37.6. Зависимость удельной прочности (а) и удельной жесткости (б) материала от температуры:

1 – В/Al; 2 – УВ/Mg; 3 – В/Ti; 4 – УВ/Al; 5 – SiC/Ti; 6 – Ti; 7 – Al; 8 – заштрихованная область – КМ углеродное волокно/высокопрочная сталь

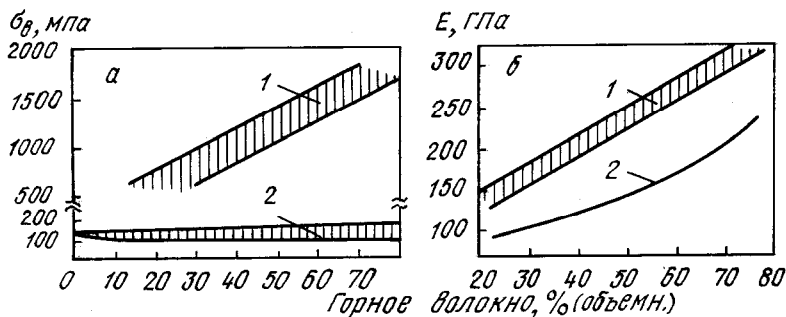


Рис. 37.7. Зависимость временного сопротивления (а) и модуля упругости (б) бороалюминиевого композиционного материала вдоль (1) и поперек (2) оси армирования от объемного содержания борного волокна

Большие перспективы открываются с развитием процессов объемного армирования металлических КМ. В частности, для металлических КМ объемное армирование дает существенный выигрыш в ударной вязкости. Система Al_2O_3/Al трехмерного армирования поглощает почти такую же энергию удара, как и чистый металл. Армирование по толщине, обеспечиваемое трехмерной волокнистой структурой, предотвращает расслоение и ограничивает распространение трещин.

К недостаткам металлических КМ относится их сравнительно высокая стоимость и сложность изготовления. Их стоимость в настоящее время превосходит стоимость полимерных КМ в несколько раз. Совершенствование технологии позволит снизить себестоимость металлических КМ, а их уникальные свойства делают их незаменимыми в ряде конструкций.

В авиации и ракетно-космической технике наиболее широко используют КМ с борными волокнами. Детали из боропластика и бороалюминия применяют такие крупные фирмы США, как "Локхид", "Боинг", "Дженерал Дайнемикс". Из них изготавливают горизонтальные и вертикальные стабилизаторы, рули, элементы хвостового оперения лонжероны, лопасти винтов, обшивку крыльев и др.

Области использования металлических КМ непрерывно расширяются. Помимо улучшения технических характеристик многих ответственных изделий, использование металлических КМ способно обеспечить 20–30 % -ю экономию массы. Современные $Al-Li$ сплавы имеют этот показатель на уровне 10–15 % (рис. 37.8).

Детали из бороалюминия по сравнению с титановыми сплавами дают снижение массы на 30–40 %, обеспечивая более высокую длительную и усталостную прочность при нагреве до 500 °С. Еще

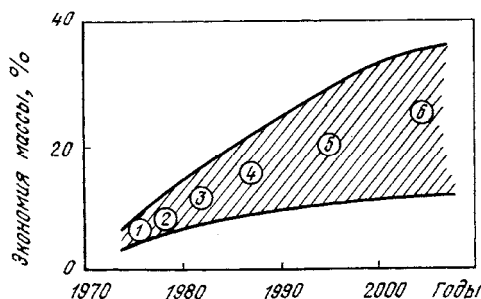


Рис. 37.8. Потенциальная экономия массы авиакосмических конструкций при использовании различных конструкционных материалов:

1, 2 – алюминиевые сплавы; 3 – Ti-10Al-2V-Fe; 4 – Al-Li; 5 – порошковые материалы; 6 – металлические КМ

более эффективно применение бороалюминия в ракетно-космической технике. Его использование для изготовления крупных деталей для ракет "Атлас", космических кораблей "Аполлон", "Шаттл" позволило уменьшить их массу на 20–50 %. Это, в свою очередь, увеличило полезную нагрузку, а для военных самолетов – дальность полета, объем вооружения и т. д. Снижение полетной массы истребителя F-15 на 6 %, или около 1100 кг, приводит к увеличению дальности полета на 15 %.

Фирма «Toyota» (Япония) изготовила металлические КМ для деталей автомобилестроения. Алюминий армировали смесью коротких волокон Al_2O_3 и SiO_2 (диаметр около 3 мкм и длина до 10 мкм) в различных соотношениях. С увеличением массовой доли волокон Al_2O_3 возрастает прочность и модуль упругости, при росте доли волокон SiO_2 повышается износостойкость. Этот материал использовали вместо никелевых сплавов для изготовления накладок поршней, что позволило поднять температуру в камере сгорания двигателя и его мощность. За счет увеличения износостойкости поршней пробег автомобиля увеличен до 300 тыс. км.

Производство таких металлических КМ, по мнению японских специалистов, откроет промышленную технологию следующего поколения.

Правильный выбор материалов с целью экономии массы летательных аппаратов играет определяющую роль. Стоимость конструкции составляет 40 % для военных самолетов, 68 % – для коммерческих, 19 % – для космических аппаратов, 50 % – для орбитального космического корабля типа «Шаттл». В космической технике экономию массы принято оценивать через стоимость вывода 1 кг массы на орбиту с учетом числа запусков. Учитывая, что отношение исходной массы к массе, доставленной на околоземную орбиту, составляет 100 : 1, эта величина может составлять до 30 тыс. долл/кг.

Применение КМ в конструкции космического корабля «Шаттл» позволило снизить массу на 1402 кг, в том числе за счет боропластика – на 410 кг и бороалюминия – на 82 кг. Такая экономия мас-

сы позволила уменьшить затраты на вывод корабля на орбиту на несколько миллионов долларов, что заранее окупает затраты на стоимость элементов конструкции из этих материалов.

Г л а в а 38

СТАЛИ И СПЛАВЫ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ*

38.1. УСЛОВИЯ РАБОТЫ ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Пищевое производство представляет собой совокупность последовательных технологических процессов по переработке сырья растительного и/или животного происхождения с целью получения пищевых продуктов или фармацевтической продукции с заданными свойствами и сроками хранения.

Важной особенностью пищевых производств является необходимость выполнения санитарно-гигиенических требований, связанных с охраной здоровья потребителей.

В пищевых производствах следует выделить наиболее характерные этапы технологического процесса:

1. Мойка или санитарная обработка сырья, продуктов и оборудования.
2. Измельчение, разделение и калибровка продукции.
3. Перемешивание
4. Тепловое воздействие.
5. Фасование и упаковка.
6. Транспортировка.

При современном многообразии пищевых производств технологическое оборудование, применяемое в них, также многообразно.

По характеру воздействия на обрабатываемый продукт оборудование пищевых производств делится на три группы:

– аппараты для изменения физико-механических свойств продуктов либо их агрегатного состояния под воздействием физико-механических, биомеханических, тепловых и/или электрических процессов;

– машины, в которых продукт подвергается механическому воздействию, что приводит к изменению их формы и размеров при сохранении первоначальных свойств;

* В подготовке главы 38 принимали участие В. Л. Жавнер и С. А. Валожанина.

– транспортные машины для транспортировки сырья или непакетованных продуктов.

Характерная особенность машин – существование движущихся рабочих органов, оказывающих непосредственное механическое воздействие на обрабатываемый продукт.

Особенностью аппаратов является наличие определенного реакционного пространства (рабочей камеры), в котором производится воздействие на продукт с целью изменения его свойств.

Необходимо отметить следующие характерные особенности пищевых производств:

– контакт продукта или пищевой среды с элементами машин и аппаратов;

– временной фактор, когда технологический процесс имеет жесткие временные ограничения; выход за эти границы приводит к браку.

Различают следующие группы материалов для оборудования пищевых производств:

1. Конструкционные материалы для деталей оборудования, не имеющих контактов с сырьем или с пищевым продуктом.

2. Материалы для деталей оборудования, имеющих контакт с сырьем или пищевым продуктом.

3. Покрытия для деталей, имеющих контакт с сырьем, пищевым продуктом, моющими или дезинфицирующими средами.

4. Материалы для потребительской и грузовой (транспортной) тары.

Взаимодействие системы продукт – материал оценивается и регламентируется Минздравом РФ с точки зрения охраны здоровья потребителя. При этом для каждого вида продукта имеются материалы, разрешенные или запрещенные к применению. Например, медь запрещена к применению в оборудовании молочных заводов и разрешена к применению в оборудовании кондитерского производства. В то же время алюминий разрешен к применению в молочной промышленности вообще, но запрещен в частности к применению при производстве молочных продуктов для детского питания. Любые новые материалы должны получать разрешение на применение в оборудовании для производства конкретных пищевых продуктов.

Технологические среды пищевых производств

Технологические среды пищевых производств по составу и свойствам можно условно разделить на органические и неорганические. К органическим средам относятся органические углеводородсодержащие соединения растительного и животного проис-

хождения. К неорганическим – химически активные водные растворы неорганических кислот, щелочей, солей и др.

Сильными коррозионно-активными средами являются среды хлебопекарного производства, к которым относятся солевые растворы, жидкие дрожжи и заторы для их приготовления, ржаное тесто, опара, тесто из пшеничной муки и некоторые полуфабрикаты. Продуктами брожения заквасок, теста и полуфабрикатов хлебопекарного производства являются: этиловый спирт, углекислый газ, различные органические кислоты, главным образом молочная и уксусная, некоторые альдегиды и сложные эфиры. Кислотность может изменяться в пределах $\text{pH} = 6,0\text{--}4,2$.

Среды свеклоперерабатывающего отделения сахарного производства как правило нейтральные или слабокислые ($\text{pH} = 6\text{--}7$, температура $14\text{--}45^\circ\text{C}$): прудовая и речная вода с различным содержанием твердых веществ ($0,005\text{--}30$ г/л) и растворенных солей, диффузионный сок с содержанием 15 %-го водного раствора сахара и несахаров. В число несахаров входит до 5 % азотистых и безазотистых соединений.

Среды сокоочистительного отделения сахарного производства по составу более разнообразны и обладают повышенной щелочностью ($\text{pH} = 8\text{--}14$, температура $65\text{--}96^\circ\text{C}$): известковое молоко, дефекованный и сатурированный соки с содержанием различного количества гидроксида кальция, углекислого кальция, оксида кремния и других взвешенных частиц, обладающих достаточно высокими абразивными свойствами.

Среды продуктового отделения – слабощелочные ($\text{pH} = 8\text{--}9$) с содержанием большого количества сахаров (25–65 %). Эти среды можно условно разделить на две группы: утфели (продукты кристаллизации) и аффинационные массы, содержащие до 40–70 % сахара, патоки и большое количество несахаров.

Технологические среды винодельческого производства весьма агрессивны к углеродистым сталям. Агрессивность различных сортов вин определяется содержанием в них сахаров и спирта, которое значительно колеблется в зависимости от сорта вина. Так, например, столовые (сухие) вина не содержат сахаров, а только 9–14 % (об.) спирта, крепленые вина содержат 8–10 % сахаров и 16–20 % (об.) спирта, сладкие десертные вина – 8–20 % сахаров и более 13 % (об.) спирта, столовые полусладкие вина – 3–7 % сахаров и 7–12 % (об.) спирта. Среды спиртового производства являются коррозионно-активными, так как могут содержать сухие вещества, несброженный сахар, органические кислоты, сложные эфиры, сивушные масла, альдегиды и др. К этим средам можно отнести бражку (зерновую, паточную, тростниковую), спирт-ректификат, спирт-сырец, барду (зерновую,

тростниковую, ацетонобутиловую), а также водку и различные ликеры.

К средам кондитерского производства относятся: сахарные и карамельные сиропы с добавками лимонной и молочной кислот, патоки, фруктово-ягодные подварки, сульфитированное пюре и начинки, а также большое количество пищевых эссенций и красителей, которые способствуют коррозии материалов.

Некоторые виды пищевых сред обладают абразивными свойствами, например, кетчупы, томатные пасты, майонезы, соусы. Абразивными свойствами обладает также большинство сыпучих сред.

Таким образом, к специфическим условиям работы пищевых производств относятся присутствие коррозионно-активных пищевых сред, моющих и дезинфицирующих растворов, повышенная температура, высокая скорость истечения рабочих материалов, значительные перепады давления.

В качестве оборудования для пищевых производств используют:

1. Машины для измельчения пищевых продуктов

В пищевой промышленности измельчение осуществляют для подготовки сырья, придания продукту требуемой консистенции, порционирования продукта, утилизации отходов сырья.

2. Машины для перемешивания пищевых продуктов

Основное требование к материалам смесителей – износостойкость. В случае использования ленточных смесителей для смешивания твердых сыпучих продуктов с их одновременным увлажнением, материалы должны обладать еще и антикоррозионными свойствами.

3. Сортировка сыпучих продуктов

Сущность процесса сортировки заключается в разделении сыпучих материалов на группы. Разделение может быть проведено как по размерам, так и по свойствам материалов, входящих в состав сыпучей системы.

Просеивание обязательно при подготовке к переработке таких продуктов, как мука, крахмал, сахарный песок, когда нужно от сыпучего продукта отделить инородные частицы.

4. Прессование

Сущность прессования заключается в том, что на продукт оказывают давление, под действием которого происходит изменение его характеристик.

В пищевых производствах процессы прессования подразделяются на следующие виды: отжатие, предназначенное для отделения жидкости от влагосодержащих продуктов; формование и штамповка, предназначенные для придания продуктам и полуфабрикатам определенной геометрической формы; собственно прессование или брикетирование, предназначенные для уплот-

нения сыпучих материалов или каких-либо разрозненных частиц в плотные агрегаты; экструзия, предназначенная для определенного воздействия на продукт прессованием и нагреванием.

5. Машины и аппараты для тепловой обработки пищевых продуктов

Как нагрев, так и охлаждение преследуют две цели: технологическую и санитарно-гигиеническую.

Технологические цели – как при нагревании, так и при охлаждении происходит изменение физико-химических, структурно-механических и органолептических свойств продуктов. Санитарно-гигиенические цели – при нагревании выше 80 °С происходит уничтожение микроорганизмов, содержащихся в пищевых продуктах. Это обстоятельство очень важно, так как в подавляющем большинстве все пищевое сырье как растительного, так и животного происхождения обсеменено различными микроорганизмами, среди которых немало вредных и болезнетворных.

В большинстве технологических процессов температурные режимы находятся в интервале температур от –30 до +180 °С, хотя известны технологические процессы с использованием еще более низких, в том числе криогенных, температур.

Транспортные устройства

Транспортные устройства в пищевых производствах используются как для транспортировки сырья и продукции между технологическим оборудованием, так и для выполнения разнообразных технологических операций. Например, ленточные конвейеры помимо основного назначения применяются в тестозакаточных машинах, дозаторах, в машинах для формования бубликов.

Так как в этих случаях имеет место контакт сырья и продукции с элементами транспортирующих устройств, то требуется обоснованный выбор материалов. Практически все виды сырья и продуктов могут транспортироваться по трубам.

В качестве материала для изготовления труб используются стекло, керамика, пластмасса, сталь, алюминий, медь и медные сплавы. Внутренние поверхности труб должны иметь гладкую поверхность с целью уменьшения гидравлических потерь.

38.2. ТРЕБОВАНИЯ К МАТЕРИАЛАМ ДЛЯ ОБОРУДОВАНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Различают физические, химические, технологические, механические, трибологические, санитарно-гигиенические свойства материалов.

В пищевом машиностроении особо важную и в определенной мере специфическую роль играют химические и санитарно-гигиенические свойства материалов.

Химические свойства материалов

Важнейшим условием использования материалов в любой конструкции является их совместимость с рабочей средой.

Технологические процессы пищевых производств протекают при высоких и низких температурах, высоком давлении и вакууме, больших скоростях потоков и длительной выдержке пищевых сред в состоянии покоя, с изменениями pH сред в широком диапазоне и сопровождаются другими факторами, обуславливающими агрессивность пищевых сред.

Многие пищевые среды представляют собой электролиты, поэтому коррозия в них носит электрохимический характер. Химическая природа электролита обусловлена наличием в составе сред кислот и минеральных веществ. Количество и степень диссоциации кислот и минеральных веществ в основном и определяют агрессивность среды.

Непосредственный контакт с технологическими и пищевыми средами, длительная непрерывная работа, абразивное воздействие некоторых пищевых продуктов, агрессивное влияние окружающей среды, моющих и дезинфицирующих растворов, а также другие специфические условия определяют особые требования к выбору и назначению конструкционных материалов.

Аппараты пищевых производств подвергаются периодическому воздействию агрессивных моющих и дезинфицирующих растворов: 1–2 % -й соды каустической, 5–10 % -й соды кальцинированной, 2 % -й серной кислоты, 2 % -й соляной кислоты, 3 % -й азотной кислоты, 0,2–0,5 % -го перманганата калия и др. Наиболее агрессивное воздействие на технологические аппараты и сборники дезинфицирующих растворов оказывают кислотные дезинфекторы. Изготовление сборников дезинфицирующих растворов и трубопроводов из нержавеющей сталей не всегда приводит к повышению их коррозионной стойкости.

Оборудование технологических цехов в основном подвергается электрохимической коррозии. В зависимости от агрессивности среды и условий протекания электрохимических процессов распространены следующие ее виды:

- атмосферная (воздействие на оборудование и металлоконструкции вне зданий при наличии загрязнения воздуха промышленными газами);

- почвенная (разрушение подземных газопроводов, водопроводов, канализационных сетей, теплотрасс, мазутохранилищ, металлоконструкций, подземных сооружений);

- электрическая (влияние блуждающих токов на металлы);

- кислотная (растворы азотной, серной, соляной кислот при дезинфекции, молочной кислоты при подкислении заторов и т. д.);

- солевая (разрушение рассольных насосов, трубопроводов, батарей охлаждения, испарителей, оборудования натрий-катионных установок и т. п.);

- щелочная (щелочные моющие и дезинфицирующие растворы особенно сильно разрушают металлоконструкции моечных машин, воздухопроводы систем вентиляции цехов розлива);

- биологическая (разрушение продуктопроводов, аппаратуры, металлических и железобетонных конструкций, расположенных в грунтах).

Бетонные и железобетонные конструкции, емкости, сборники, фундаменты оборудования пищевых предприятий подвергаются интенсивному коррозионному воздействию: физическому, биологическому и физико-химическому.

Химическая коррозия возникает при действии органических кислот пищевых сред на составные части цементного камня бетона и железобетона.

Биологическая коррозия является следствием жизнедеятельности микроорганизмов на поверхности строительных конструкций, смоченных пищевыми средами.

Физико-химическая коррозия вызывает разрушение строительных конструкций, например, при теплообмене с окружающей средой, при действии жидких пищевых продуктов в результате замерзания.

В зависимости от среды, материалы покрытий могут быть абсолютно или относительно неустойчивы, например хлорвинил неустойчив в ржаной закваске.

В органических кислотах, сахарозе, моющих и других веществах, содержащихся в средах пищевых производств, стойкость полимеров достаточно велика. Универсальной стойкостью к пищевым средам обладают композиции на основе эпоксидной смолы.

Санитарно-гигиенические требования

Материалы, применяемые в оборудовании пищевых производств, должны подвергаться санитарно-гигиеническому и токсикологическому контролю. При неблагоприятных условиях отдельные полимерные материалы или содержащиеся в них мономеры, низкомолекулярные соединения и различные составные

части могут отрицательно влиять на здоровье людей и на качество пищевых продуктов. Неблагоприятное влияние на здоровье может выражаться как в виде острых отравлений, проявляющихся через несколько часов или дней, так и в виде хронических отравлений, проявляющихся в течение месяцев.

С точки зрения гигиенической и токсикологической оценки материалы можно разделить на следующие группы:

- 1) допущенные органами Государственного санитарного надзора для соприкосновения с пищевыми продуктами;
- 2) допущенные для контакта с определенными пищевыми продуктами;
- 3) допущенные для контакта с пищевыми продуктами только при особых условиях;
- 4) не допущенные для применения в пищевой промышленности вследствие токсичности или изменения состава при соприкосновении с пищевыми продуктами;
- 5) не допущенные для применения в пищевой промышленности вследствие неизученности гигиенических и токсикологических свойств или находящиеся в стадии исследований.

38.3. ЧЕРНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Стали, применяемые в продовольственном машиностроении, приведены в табл. 38.1.

Т а б л и ц а 38.1

Стали, применяемые в продовольственном машиностроении

Сталь	ГОСТ
Углеродистая обыкновенного качества: СтЗкп, СтЗсп, Ст5сп, ВСтЗкп, ВСтЗсп	ГОСТ 380–94
Углеродистая качественная конструкционная: 08кп, 10, 10кп, 20, 35, 40, 45, 50	ГОСТ 1050–88
Конструкционная повышенной и высокой обрабатываемости резанием: А12, А30	ГОСТ 1414–75
Низколегированная сортовая и фасонная: 15ГФ, 10Г2С1Д	ГОСТ 19281–89
Низколегированная толстолистовая и широкополосная универсальная: 16ГС, 15ГФ, 10Г2С1Д	ГОСТ 19282–89
Легированная конструкционная: 20Х, 40Х, 35ХС, 40ХМФА, 40ХН, 40ХН2МА, 30ХГСА	ГОСТ 4543–71
Рессорно-пружинная углеродистая и легированная: 60С2А, 50ХФА, 60С2Н2А, 65Г	ГОСТ 14959–79
Подшипниковая ШХ 15	ГОСТ 801–78

Сталь	ГОСТ
Инструментальная углеродистая: У7А, У8А, У12А Инструментальная легированная: 9ХС, Х12М, 9ХВГ, ХВГ, 7Х3, 3Х2Б8Ф, Х12Ф1	ГОСТ 1435–90 ГОСТ 5950–73
Высоколегированная и сплавы коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные: 12Х18Н9, 12Х18Н9Т, 12Х18Н10Т, 12Х13, 20Х13, 30Х13, 40Х13, 98Х18, 14Х17Н2, 20Х17Н2, 08Х17Т, 08Х18Г8Н2Т, 12Х17, 15Х25Т, 20Х13Н4Г9, 08Х22Н6Т, 12Х21Н5Т, 08Х21Н6М2Т, 12Х21Н5Т, 08Х21Г14Н3, 15Х17АГ14, 07Х16Н6, 10Х14АГ15, 09Х15Н8Ю, 12Х17Г9АН4, 10Х14Г14Н4Т	ГОСТ 5632–72

38.4. ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

Алюминий и алюминиевые сплавы

Технический алюминий широко применяют в пищевой промышленности, так как он обладает высокой коррозионной стойкостью в органических пищевых кислотах.

Сплавы алюминия с медью, цинком, марганцем и кремнием имеют хорошие технологические свойства и обладают более высокой прочностью, чем алюминий. По коррозионной стойкости алюминиевые сплавы уступают коррозионной стойкости алюминия.

В продовольственном машиностроении используют алюминиевые деформируемые сплавы АД1, АД, АМц, АМг2, АМг3, Д1, Д16 (ГОСТ 4784–74), сплавы алюминиевые литейные АК12 (АЛ2), АК5 (АЛ5), АК8 (АЛ8), (ГОСТ 1583–93).

Алюминиевые сплавы АД, АД1, АМц, АМг2, АМг3, Д1 и Д16 получили широкое применение в различных отраслях пищевой промышленности для изготовления технологического оборудования и сварных малонагруженных конструкций.

Алюминиевокремнистые, алюминиевомагниевого и алюминиевомагниевомагнганцовистые сплавы можно применять, например, в диффузионных и сатурационных соках и сиропах. Эти сплавы имеют высокую коррозионную стойкость ($0,1 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$) и по десятибалльной шкале коррозионной стойкости металлов относятся к группе стойких материалов (балл 4). Из сплава АМг3 изготавливают транспортные системы наклонных диффузионных аппаратов типа ПДС для сахарной промышленности и кипяtilьные трубы для теплообменной аппаратуры.

Титан и титановые сплавы

Титан обладает хорошей коррозионной стойкостью в средах пищевых производств.

На основе титана и его сплавов освоено промышленное изготовление проката, фасонного литья, а также штамповка труб и т. п.

В продовольственном машиностроении применяют титан в виде листа и прутка следующих марок: ВТ 1-00, ВТ 1-0, ОТ4, ОТ4-1, ВТ5-1, ВТ6с, ВТ 14. ВТ 16, ВТ20 (ГОСТ 19807–75). Титан обладает высокой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях, пресной и морской воде и в некоторых минеральных, органических кислотах и растворах щелочей. Пассивность титана часто объясняется окислением его поверхности до TiO_2 . Благодаря высокой коррозионной стойкости и механической прочности титан является хорошим конструкционным материалом в продовольственном машиностроении.

Титановые сплавы ВТ1-00, ВТ1-0, ОТ4 и ОТ4-1 используют преимущественно для изготовления технологического оборудования.

Сварочные работы можно выполнять ручной аргоно-дуговой сваркой, автоматической аргоно-дуговой сваркой неплавящимся электродом без присадочного и с присадочным материалом.

Для пищевой промышленности из титана и сплавов на его основе изготавливают наиболее ответственные детали и отдельные узлы машин и аппаратов, которые подвергаются интенсивному коррозионному разрушению. Титановые сплавы можно применять для изготовления отстойников, выпарных аппаратов, ректификационных колонн, сушилок, насосов, фильтров (рукавных и автоматических фильтр-прессов), вакуумиспарительных установок, емкостной аппаратуры, реакторов и др.

Медь и сплавы на ее основе

Медь, и особенно медные сплавы, широко применяют в различных отраслях пищевой промышленности. Сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью в различных средах пищевых производств и после серебра имеют наивысшие теплопроводность и электрическую проводимость.

Медь марок М1, М3 (ГОСТ 859–78) используют в качестве конструкционного материала для изготовления теплообменной аппаратуры (выпарных аппаратов, теплообменников, конденсаторов, испарителей, змеевиков и т. п.).

В большинстве органических и минеральных кисло – уксусной, молочной, лимонной, щавелевой, растворах серной и соляной кислот – медные сплавы устойчивы. В щелочах, спиртах и

растворах различных солей медные сплавы также не подвергаются коррозии.

При конструировании деталей и узлов технологического оборудования применяют латуни Л63, ЛО70-1, ЛО62-1 и др. Из латуни конструируют детали теплообменной аппаратуры. При использовании латуни для изготовления труб в аппаратах сахарной промышленности необходим их обжиг при температуре 560 °С для повышения стойкости. Латунь ЛО62-1 предназначена для изготовления деталей, работающих при повышенных нагрузках и воздействии агрессивных сред, например для ситовых поверхностей винодельческих прессов, а латунь ЛО70-1 – для трубок конденсаторов.

В пищевой промышленности довольно широко используют медноникелевые коррозионностойкие двойные сплавы меди с никелем типа мельхиор и тройные сплавы Cu–Ni–Zn типа нейзильбер для изготовления лабораторного оборудования.

Двойные и более сложные никелевые сплавы отличаются высокой коррозионной стойкостью в пресной и морской воде, в среде парового конденсата.

38.5. БИМЕТАЛЛЫ В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

При плакировании происходит послойное соединение углеродистой или низколегированной стали с другими металлами с получением двухслойного комбинированного материала – биметалла. Обычно биметаллы получают методом прокатки. В качестве материала для плакирования стали рядовых марок применяют коррозионностойкие ферритные или аустенитные стали, а также алюминий, титан, медь.

Биметаллы являются не только заменителями однородных дорогостоящих материалов. Во многих случаях благодаря сочетанию свойств своих компонентов они имеют более благоприятные показатели, чем однородные дорогостоящие материалы сами по себе.

Плакированные изделия отличаются более высокой прочностью. При использовании в качестве основного материала сталей с высоким пределом текучести может быть снижена масса изделий и получена дополнительная экономия по сравнению с требуемым количеством при изготовлении тех же изделий целиком из нержавеющей стали.

Углеродистые и низколегированные стали с покрытиями из коррозионностойких материалов типа 08Х17Т, 12Х18Н10Т, 10Х17Н13М2Т и других используют для изготовления деталей и узлов установок перегонки рафинированного масла, цистерн для

молочных продуктов, аппаратов тепловой обработки мясопродуктов. Биметаллы также применяют для изготовления резервуаров винодельческой и пивоваренной промышленности, оборудования для производства хлебопекарных и кормовых дрожжей, корпусов аппаратов в кондитерской и сахарной промышленности.

Применение биметаллов в пищевой промышленности непрерывно расширяется, охватывая все новые отрасли продовольственного машиностроения.

38.6. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ ТАРА И УПАКОВКА

Металлические материалы применяют для изготовления как транспортной, так и потребительской тары, когда необходимо обеспечить герметичность или механическую прочность.

Металлическая тара отличается относительно небольшой массой, высокой сопротивляемостью механическим и термическим воздействиям, обладает инертностью ко многим веществам. Ее можно изготавливать и наполнять на высокопроизводительных автоматических машинах. Жестяные банки надежно герметизируются, коррозионноустойчивы, теплопроводны, непроницаемы для солнечных, ультрафиолетовых лучей и газа. В них можно консервировать продукты, подвергающиеся тепловой обработке. Преимуществами металлических банок также являются простота открывания, легкость охлаждения, возможность придания компактной формы.

Для некоторых металлических материалов необходимы антикоррозионные покрытия, которые выбирают в зависимости от того, какой товар предполагается упаковывать. Наиболее часто для упаковки применяют жестяную и алюминиевую тару. Различают черную и белую жечь (марок ЧЖК – черная консервная жечь, ЭЖЖ – электролитического лужения, ЭЖЖ-Д – электролитического лужения с дифференциальным покрытием).

Черной жечью называется не полностью обработанная листовая сталь, которая быстро подвергается коррозии. При применении ее в упаковочных целях необходимо наносить защитные покрытия из цинка, олова, пластмасс.

Белой жечью называется луженая покрытая оловом жечь. Она широко применяется для изготовления консервных банок. Способ длительного сохранения пищевых продуктов консервированием в банках из белой жести, покрытой оловом, был предложен французским поваром Ф. Аппером еще в 1809 г. В настоящее время из-за возможного появления ржавчины в результате микротрещин оловянного покрытия, луженую гальваническим способом жечь дополнительно покрывают лаком. Дополнительную защиту прово-

дят акрилом как на наружной, так и на внутренней поверхности. Акриловое покрытие дешево, легко наносится, обеспечивает прочность и возможность стерильной обработки содержимого тары. Оно наносится методом двойного орошения акриловой суспензией.

Тару изготавливают из хромированной жести и жести электролитического лужения. Жесть электролитического лужения более экономична, хромированная жесть может использоваться для упаковки пищевых продуктов только после лакирования. Применение покрытий толщиной 3–4 мкм из эпоксидно-фенольных и виниловых лаков обеспечивает химическую стойкость жести при хранении пищевых продуктов.

Однако при многолетнем хранении консервов внутри банок может происходить медленный процесс коррозии, в результате которой в продукт попадают олово, железо и другие металлы. На степень коррозии влияют различные факторы: количество и природа содержащихся в продукте органических кислот, количество нитратов, окислителей и восстановителей, температура хранения, наличие или отсутствие лаковых покрытий.

Алюминий в чистом виде не применяют для изготовления консервных банок, так как он подвергается воздействию фруктов и овощей. Металл может растворяться в жидкостях, вытесняя газообразный водород, что приводит к «набуханию» банок. Кроме того, может происходить обесцвечивание и изменение запаха пищи. Поэтому алюминиевые банки покрывают защитным слоем для устранения прямого контакта с содержимым.

Более экономичным материалом для производства консервной тары является *алюминированная жесть*. Алюминий в сочетании с луженой жестью или нелуженой сталью предотвращает потерю качества напитков. Он действует как растворимый анод и препятствует взаимодействию содержимого банки с железом или оловом. Алюминиевые ободки на корпусе консервных банок из луженой жести или стали обеспечивают электрохимическую защиту содержимого.

Однако, если алюминий не покрыть защитным слоем, то при хранении крепких спиртных напитков (виски, коньяк, некоторые вина) может появиться точечная коррозия, а растворение алюминия может привести к обесцвечиванию и образованию рыхлого осадка гидроксида алюминия.

Преимуществом алюминированной жести перед луженой является устойчивость к коррозии под воздействием атмосферных факторов и химических соединений упаковываемых пищевых продуктов.

Консервные банки должны быть герметичными и не пропускать воздух при проверке под давлением 6–10 МПа.

Разновидности применяемой металлической тары и области ее применения приведены в табл. 38.2.

Т а б л и ц а 38.2

Виды металлической тары и ее применение

Виды тары	Применение
Банки из белой жести с крышками из лакированного алюминия	Для фруктовых напитков, лимонада, пива
Штампованные банки из лакированного алюминия	Для упаковки консервов рыбы, крабов, овощных консервов, джемов, паштетов, консервированного горошка
Штампованная тара из алюминия, лакированного или покрытого полипропиленом	Для упаковки мясных, овощно-мясных консервов и соусов
Тубы из лакированного алюминия	Для упаковки паст из рыбы, мясных, овощных концентратов, концентратов из молока и др.

Алюминий и сплавы на его основе используются в качестве упаковочного материала в виде фольги, эластичной упаковки, консервных банок, контейнеров для хранения пищевых продуктов и напитков, колпачков и пробок. Применяют алюминиевый прокат от тончайшей алюминиевой фольги до листов толщиной 0,3–0,4 мм. По толщине стенок упаковки из алюминия и его сплавов классифицируются следующим образом: жесткая упаковка – толщиной 0,05–0,1 мм; мягкая упаковка – толщиной менее 0,05 мм.

В зависимости от назначения фольга выпускается различной толщины и химического состава, в виде анодированных или хромированных и лакированных с двух сторон лент, свернутых в рулоны.

Для обеспечения комплекса защитных свойств, необходимых для упаковки, фольга должна быть толщиной не менее 12–14 мкм; если она покрыта лаком, бумагой или полимерными пленками, ее минимальная толщина должна быть 8 мкм. При упаковке продуктов специального назначения толщина фольги должна быть не менее 18–20 мкм, поскольку основным условием сохранения герметичности является отсутствие пор.

Фольга имеет следующие достоинства: высокая аромато-, газо- и светонепроницаемость, способность к отражению тепловых лучей и к формованию, хорошая теплостойкость, высокая стой-

кость к ударным нагрузкам, возможность использования при тепловой обработке и стерилизации.

Высокая отражательная способность фольги позволяет поддерживать внутри упаковки температуру более низкую, чем температура окружающей среды. Эта способность имеет большое значение при упаковке жиросодержащих, молочных, кондитерских, глубокозамороженных продуктов. Однако при неправильной фасовке мороженых продуктов может произойти размораживание продуктов, в результате чего они портятся и начинается процесс коррозии упаковки. Продукты, упакованные в фольгу, сохраняются только при контакте с неметаллами. При соприкосновении с металлическими предметами (например, с посудой из луженой жести или стали), происходит электрохимическая реакция, в которой алюминий играет роль саморазрушающегося анода. Происходит быстрая точечная коррозия фольги, и качество продуктов существенно.

В 70–80-х гг. XX века Совет по продуктам питания Американской медицинской ассоциации проводил исследования по влиянию алюминия (при использовании его в качестве посуды и упаковки) на здоровье человека. Совет установил, что малые количества алюминия, попадающие в организм с пищей, не оказывают какого-либо вредного воздействия на организм человека.

38.7. МАТЕРИАЛЫ, РАЗРЕШЕННЫЕ МИНЗДРАВОМ РФ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Т а б л и ц а 38.3

Список материалов, разрешенных Минздравом РФ

Марка материалов	Назначение
<i>1. Черные металлы</i>	
Отливки из серого чугуна с пластинчатым графитом (ГОСТ 1412–85): СЧ18	Детали оборудования для колбасного производства при условии контакта чугуна с колбасным фаршем не более 10 мин
Отливки из высокопрочного чугуна с шаровидным графитом (ГОСТ 7293–85): ВЧ60	То же
Сталь углеродистая обыкновенного качества (ГОСТ 380–94): Ст3, Ст5	Оборудование для рафинирования хлопкового масла.

Марка материалов	Назначение
Сталь листовая углеродистая и легированная для котлов и сосудов, работающих под давлением (ГОСТ 5520–79): 15, 20 Сталь углеродистая качественная конструкционная (ГОСТ 1050–88): 08кп 10, 40, 35, 45 Сталь рессорно-пружинная углеродистая и легированная (ГОСТ 14959–79): 65Г Сталь легированная конструкционная (ГОСТ 4543–71): 20Х, 40Х Сталь инструментальная легированная (ГОСТ 5950–73): Х12, 9ХС, 9ХВГ Сталь инструментальная углеродистая (ГОСТ 1435–90): У8А, У10А	Детали и оборудование для пивоваренной промышленности. Цистерны для перевозки этилового спирта. Оборудование свеклосахарной промышленности. Детали аппаратуры в сахарной промышленности. Дежи для замеса теста Детали оборудования сахарной промышленности, непосредственно контактирующие с продуктами свеклосахарного производства Противни для мясных и рыбных полуфабрикатов, а также хлебобулочных изделий Болты для крепления волнорезов внутри цистерны для перевозки спирта Детали машин и аппаратов, непосредственно контактирующих с пищевыми средами Детали машин и аппаратов, непосредственно контактирующих с пищевыми средами То же »

Марка материалов	Назначение
Сталь подшипниковая (ГОСТ 801–78): ШХ15	Решетки измельчителей мяса и другие детали оборудования мясной промышленности, имеющие непосредственный контакт с пищевыми средами
Стали высоколегированные и сплавы коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные (ГОСТ 5632–72): 12X18H9, 12X18H9T, 12X13, 20X13, 30X13, 40X13, 14X17H2, 12X17, 08X17T, 15X25T, 20X13H4Г9, 08X22H5T, 12X21H5T, 15X28, 10X14Г14H3T, 12X17Г9АН4, 15X17АГ14	Детали машин и аппаратов, непосредственно контактирующих с пищевыми средами
12X18H9T, 12X18H10T, 12X13, 20X13, 14X17H2, 12X17, 08X17T, 08X22H6T, 12X21H5T, 10X14Г14H3, 10X14Г14H4T, 08X21H6M2T	Детали машин и аппаратов для винодельческой промышленности, кроме стационарных резервуаров с длительной (до нескольких лет) сроком хранения вина. Разрешается непосредственный контакт с суслом, вином, коньячным спиртом, продуктами переработки отходов виноделия
Стали высоколегированные и сплавы коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные (ГОСТ 5632–72): 12X18H9T 12X18H10T 12X21H5T	Бачки взбивальных машин Сливкосозревательные цистерны Детали и изделия продовольственного машиностроения
20X13H4Г9	Детали насосов и машин, контактирующие с вином и суслом при продолжительности контакта до 24 ч
08X22H6T 10X14АГ15	Детали молочного оборудования Детали насосов, фильтров и аппаратов, используемых в винодельческой, спиртовой, консервной, хлебопекарной промышленности
10X14Г14H3	Емкости для хранения и транспортировки пищевых продуктов

Марка материалов	Назначение
15X17AG14, 08X18Г8Н2М2Т 03Х23Н28МДТ	Детали и оборудование для винодельческой промышленности
08X17Т	Детали и узлы оборудования для пищевой промышленности
	Оборудование, используемое в мясной и молочной промышленности при температуре 30–140 °С.
	Трубы для перекачки молока в молочных блоках на животноводческих комплексах и фермах
10X14Г15	Изделия, контактирующие с пищевыми продуктами
10X14AG15, 10X14Г14Н4Т	Детали и оборудование винодельческой промышленности, соприкасающиеся с виноградным соком, суслом, вином временно (до 10 сут.)
95X18	Дисковые ножи рыбоперерабатывающих машин береговых предприятий и судов рыбной промышленности
08X22Н6Т	Ленточные, скребковые и винтовые конвейеры для транспортирования рыбы
0X23Н28МТ	Детали машин, аппаратов и цистерн для перевозки и хранения виноматериалов в течение 30 дней
07X21Г7АН5	Детали машин, емкости, аппараты для сахарной и хлебопекарной промышленности при температуре не выше 100 °С. Детали насосов, сборники фруктовых пюре в кондитерской промышленности
Стали высоколегированные и сплавы коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные:	
20X23Н18	Детали гомогенизаторов и других аппаратов, контактирующих с молоком, смесями для производства мороженого, фруктовыми и ягодными соками при температуре до 100 °С
07X15Н5Д2Т	Детали машин и насосов, контактирующих с вином и суслом не более 1 сут, конвейеров и цистерн для перевозки вин не более 10 сут.
12X13Г18Д (ДИ–16)	Детали, контактирующие с тестом и опарой в машинах для хлебопекарной промышленности

Марка материалов	Назначение
<i>2. Цветные металлы и сплавы</i>	
Алюминий первичный (ГОСТ 11069–74):	
АД0, АД1	Детали машин и аппаратов, непосредственно контактирующие с молоком и мясом. Банки (250 мл) для кофепродуктов (натуральный молотый кофе и кофейные напитки) Формочки (тара) для пищевых продуктов (масло и др.)
Сплавы алюминиевые литейные (ГОСТ 1583–93):	
АК12, АК8, АМг2М	Детали машин и аппаратов, непосредственно контактирующие с пищевыми средами
Сплавы алюминиевые деформируемые (ГОСТ 4784–97):	
АМг2, АМц, Д1	Детали молокообработывающих машин. Сита для просушки мармелада. Лотки для транспортировки хлеба. Бидоны для пищевых продуктов
В95	Инвентарь и тара для мясных полуфабрикатов
АМг5	Детали оборудования для рыбной промышленности
Д16	Тарелки сепараторов. Дежи для замеса теста
АМг2	Тара для консервов и пресервов
Листы из алюминия и алюминиевых сплавов (ГОСТ 21631–76):	
АД1М, АМцМ	Бочки оборотные для хранения и транспортирования пива
Листы из алюминия и алюминиевых сплавов (ГОСТ 21631–76):	
АД1М	Фляги с крышками для молочных сгущенных продуктов
АМг6	Емкости для бестарной перевозки муки
АК5М2, АК9, АК4М4	Хлебные формы

Марка материалов	Назначение
Фольга алюминиевая для упаковки (ГОСТ 745–79)	Для упаковки кондитерских изделий. Колпачки для укупорки бутылок с растительным маслом (с применением пергаментной прокладки). Формочки для упаковки вторых блюд с последующим их замораживанием при -35°C и хранением при -18°C
Титан и титановые сплавы, обрабатываемые давлением (ГОСТ 19807–91):	
BT5, BT6C, OT4, BT1-0, BT1-00, BT4	Детали машин, насосов, аппаратов, контейнеров и цистерн для хранения и перевозки вина и коньячного спирта
OT4, BT5, BT1-0	Бочки для хранения томатной пасты
OT4, BT1-0	Детали машин, насосов, аппаратов, емкостей, фляг, тележек, ковшей, используемых в контакте с молочными, мясными, рыбными и крахмало-паточными продуктами, температура которых не выше 40°C
BT1-0	Детали угольных колонок в спиртововодочной промышленности. Холодильные шкафы (ШХ-04)
Марка материала	Назначение
Титан и титановые сплавы, обрабатываемые давлением (ГОСТ 19807–91):	Барочные порядки, теплообменники и емкости для тепловой обработки пива при 100°C в течение 3–4 ч.
BT1-0, OT4, BT5-1	Акротофоры, теплообменники и емкости для брожения вина при температуре $20-40^{\circ}\text{C}$ в течение 3–4 ч. Теплообменники проточного типа для пастеризации молока при $90-95^{\circ}\text{C}$ с последующим его выдерживанием в течение 3–4 ч и стерилизацией при 135°C в течение 30 с. Емкости для приготовления мясного бульона при $85-90^{\circ}\text{C}$ и сахарного сиропа при $90-100^{\circ}\text{C}$. Емкости и арматура (трубопроводы, насосы, вентили), предназначенные для приготовления молочнокислых продуктов (кефир, простокваша, ацидофилин и др.) при условии контакта менее 1 ч; перечисленные сплавы недопустимы при использовании контакта более 1 ч

Марка материалов	Назначение
BT16	Для деталей центробежных жидкостных сепараторов в крахмало-паточном и дрожжевом производствах
BT1-0	Для изготовления емкостей, предназначенных для перевозки и хранения молочной кислоты
Медь (ГОСТ 859–78): М1, М3	Перегонные аппараты (коньячный вино-материал, коньячный спирт) – многолетнее промышленное применение. Чаши варочной аппаратуры
Сплавы медно-цинковые (латуни), обрабатываемые давлением (ГОСТ 15527–70):	
Л63, Л80	Запорные клапаны к цистернам для перевозки спирта (этилового и коньячного)
ЛС59-1	Матрицы для формования макаронных изделий. Краны лабораторных резервуаров для хранения охлажденного молока. Запорная арматура для вина, виноматериалов и пива.
Л63 (проволока)	Сита для фильтрации диффузионного сока в свеклосахарном производстве
Л63, Л68, Л80	Сита мезголовушек для очистки диффузионного сока, сита жомоотжимных прессов, центрифуг утфелей I, II и III кристаллизации
Л6	Сетки к прессам в винодельческой промышленности
ЛК80-3	Вентили к железобетонным резервуарам для вин
ЛАЖ 60-1-1	Детали насосов и машин, контактирующие с виноматериалами (вино, сусло) менее 1 ч
Бронзы безоловянные, обрабатываемые давлением (ГОСТ 18175–78):	
БрАЖ9-4, БрАЖМцЮ-3-1,5, БрАЖН 10-4-4, БрАМц9-2	Детали машин и аппаратов, непосредственно контактирующие с мясом, молоком и консервами из этих продуктов

Марка материалов	Назначение
БрА9ЖЗЛ (БрАЖ9-4Л), БрА10Ж4Н4 (БрАЖН 10-4-4) БрОФ4-0,2 БрО5Ц5С5 (БрОЦС5-5-5)	Краны, детали машин, аппаратов и насосов для сула, вина и коньячного спирта Детали винодельческого оборудования Детали насосов, применяемые в винодельческой промышленности
Олово (ГОСТ 860–75): О1, О2	Лужение стальных деталей, непосредственно контактирующих с пищевыми средами, а также консервной жести
Припои оловянно-свинцовые в чушках (ГОСТ 21930–76): ПОС90	Пайка внутренних швов луженых подойников. Пайка металлических перчаток, применяемых в мясной промышленности
ПОС61	Пайка продольного шва консервных банок
ПОС30	Пайка металлических банок для мясного раствора каротина
ПОС10	Пайка продольного шва металлических банок для сухих чая натурального, растворимого кофе, сушеного картофеля, смеси сухофруктов
ПОССу40-2	Пайка продольного шва металлических банок для пива и безалкогольных напитков
Жесть без применения внутреннего подпергамента	Банки под продукты детского питания. Должны быть обработаны сухим воздухом с температурой 120 °С в течение 2–3 с
Жесть белая (ГОСТ 17718–72)	Банки под кофе, расфасованный под вакуумом. Банки для упаковки порошкообразного агар-агара
Жесть белая электролитического лужения (ОСТ 1883–7) ЭЖК-5	Кроненпробки для укупорки безалкогольных напитков и минеральных вод Банки (№ 9) для зеленого горошка со сроком реализации 6 мес.
Жесть горячего лужения	Банки для томат-пасты вместимостью до 1 л. Срок реализации 6 мес.
Твердые сплавы (ГОСТ 3882–74): ВК1	Распылительные форсунки для молока

Марка материалов	Назначение
ВК8	Детали машин для тонкого измельчения вареных продуктов
Нейзильбер свинцовый (ГОСТ 492–73)	Детали роторных насосов, применяемые в производстве сливочного масла
<i>3. Комбинированные металлополимерные материалы</i>	
Алюминиевые сплавы с внутренним покрытием лаком (ГОСТ 4784–97):	
АМц, АМг	Консервная тара
В95	Инвентарь и тара для мясных полуфабрикатов
Алюминиевый сплав АМг2, покрытый лаком	Банки штампованные для мясных и плодовоовощных консервов
Алюминий консервный, покрытый лаком	Крышки СКО (ОСТ 18-173–77)
Алюминиевая лента из сплава АМг2, покрытая органоэпоксиальным лаком ЭП-5118	Консервная тара для мясных, рыбных, овощных и фруктовых консервов
* Перечень материалов приведен по: Супрунчик В. К., Островский Э. В. Конструкционные материалы и покрытия в продовольственном машиностроении. Справочник. – М.: Машиностроение, 1984. – 328 с.	

Раздел X. ПОКРЫТИЯ В МАШИНОСТРОЕНИИ

Г л а в а 39

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОКРЫТИЙ И СПОСОБОВ ИХ НАНЕСЕНИЯ

В зависимости от требований, предъявляемых к эксплуатационным характеристикам деталей, различают три вида покрытий:

- защитные покрытия, назначением которых является защита от коррозии деталей в различных агрессивных средах, в том числе при высоких температурах;

- защитно-декоративные покрытия, служащие для декоративной отделки деталей с одновременной защитой их от коррозии;
- специальные покрытия, применяемые с целью придания поверхностям специальных свойств (износостойкости, твердости, электроизоляционных, магнитных свойств и др.), а также восстановления изношенных деталей.

При выборе покрытий следует учитывать назначение и материал покрываемой детали, условия ее эксплуатации, свойства покрытия и способ его нанесения, допустимость контактов сопрягаемого металла и покрытия, а также экономическую целесообразность его применения.

Поверхность основного металла, на которую предполагается нанесение покрытий, должна пройти специальную подготовку. При нанесении гальванических покрытий, в соответствии с ГОСТ 9.301–78, шероховатость поверхности основного металла должна быть не более $R_z = 40$ мкм под защитные покрытия; $R_a = 2,5$ мкм под защитно-декоративные; $R_z \leq 40$ мкм под специальные покрытия в зависимости от функционального назначения. На поверхности деталей не допускается закатанная окалина, расслоение и трещины, выявившиеся после травления, шлифовки и полировки, поры и раковины.

Поверхность деталей должны быть очищена от травильного шлака, продуктов коррозии и других загрязнений.

Перед эмалированием и нанесением органических покрытий поверхность металла должна быть очищена, обезжирена и подвергнута предварительной химической обработке.

Для всех видов покрытий установлены требования к их внешнему виду и специальным свойствам. Как правило, устанавливаются требования к толщине, пористости и прочности сцепления с основным материалом.

В процессе эксплуатации изделия не должно быть локального отслоения покрытия. Поэтому важнейшим требованием является надежное сцепление покрытия с основным материалом детали.

При оценке сцепления покрытия с листовым металлом используют пробу на загиб и глубокую вытяжку (рис. 39.1). Для оценки сопротивления покрытия коррозии обычно применяют испытания, при которых коррозионная нагрузка на деталь близка к условиям ее эксплуатации. Эффективность сопротивления коррозии определяется по растворению покрытия и взвешиванию.

Для надежной защиты деформируемых поверхностей покрытия, прежде всего на органической основе, должны обладать

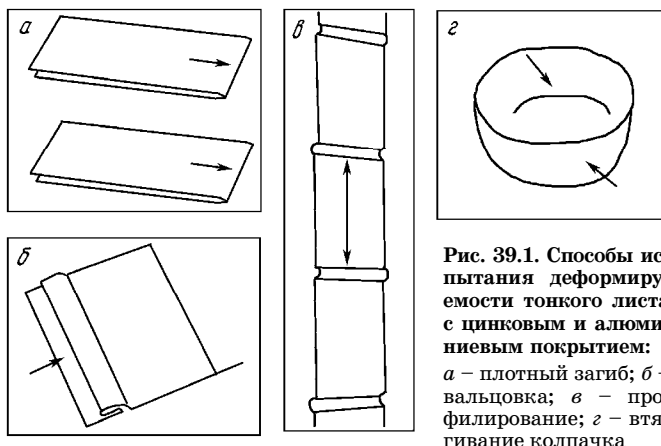


Рис. 39.1. Способы испытания деформируемости тонкого листа с цинковым и алюминиевым покрытием:

а – плотный загиб; б – вальцовка; в – профилирование; г – втягивание колпачка

эластичностью и трещиностойкостью. Под *трещиностойкостью* понимается способность покрытия в подложке растягиваться над ней, сохраняя при этом защитные свойства.

Покрытие взаимодействует с поверхностным слоем материала основы. Поэтому для получения качественного покрытия важную роль играет обработка поверхности. Как отмечалось ранее, для предварительной обработки поверхности используют механические и химические методы очистки: струйную обработку (см. рис. 41.1), обезжиривание, травление и др.

Классификация процессов нанесения металлических покрытий приведена на рис. 39.2.

Горячее погружение в расплав – один из самых старых методов нанесения покрытий. Металлы ванны имеют низкую температуру плавления – это цинк, олово, алюминий. Они обеспечивают защиту основного металла от коррозии.

Напыление осуществляется мелкими частицами материала, образующимися при пропускании проволоки или порошка через кислородно-ацетиленовое пламя, с последующим осаждением на холодную основу. Для нагрева можно использовать электродугую или плазменную металлизацию. Это способствует улучшению адгезии и снижению пористости покрытия.

Наплавка осуществляется сплавлением осаждаемого материала с поверхностным слоем основы. Наплавка широко применяется для ремонта отдельных деталей, поврежденных или износившихся в процессе эксплуатации. Для нанесения покрытий

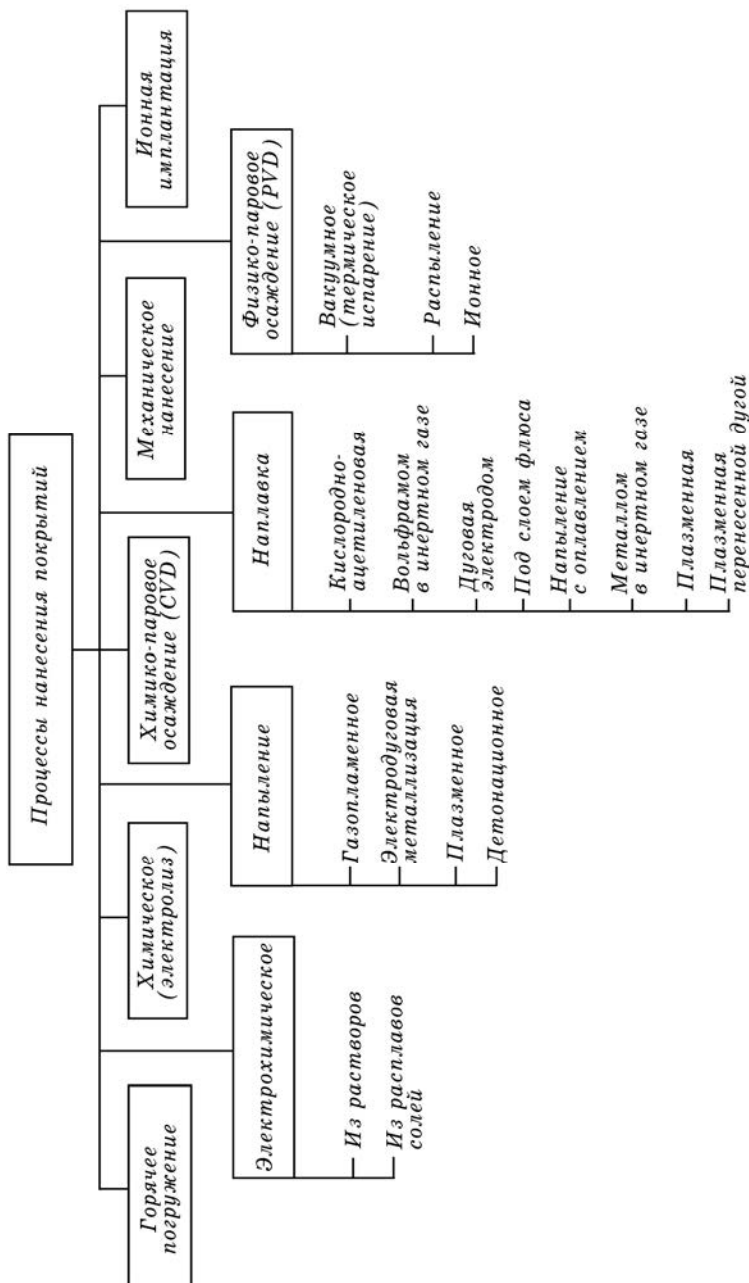


Рис. 39.2. Классификация процессов нанесения покрытий

методом наплавки могут использоваться все основные сварочные процессы: газопламенный, электродуговой, плазменный, электроннолучевой и др.

Электрохимическое осаждение металлов из растворов солей обычно применяется для получения гальванических покрытий из хрома и никеля толщиной 0,12–0,60 мм.

Электролитическое нанесение покрытий из сплавов Ni–P и Ni–B осуществляется вследствие химического взаимодействия. В этом случае покрытия формируются по всей поверхности деталей с одинаковой скоростью толщиной до 0,12 мм, тогда как гальванические покрытия прежде всего формируются на выступающих местах – кромках, ребрах, гранях.

Химико-паровое осаждение, или процесс CVD (chemical vapour deposition), является процессом, при котором устойчивые продукты реакции зарождаются и растут на подложке в среде с протекающими в ней химическими реакциями (диссоциация, восстановление и др.). Благодаря высокой температуре на поверхности образуются очень тонкие слои, например карбида или нитрида титана. CVD-процесс используется для нанесения покрытий на инструмент и штампы.

Физическое осаждение из паровой фазы (physical vapour deposition, PVD) протекает в несколько стадий:

- 1) нагрев материала в вакууме до испарения;
- 2) перенос паров от источника к подложке;
- 3) конденсация паров на основе – подложке.

Метод PVD обладает высокой гибкостью, и с его помощью можно наносить любые металлы, сплавы, оксиды, карбиды и нитриды. Например, его с успехом применяют для нанесения износостойкой пленки TiN на стальной инструмент. Достоинством метода PVD является высокая чистота поверхности и превосходная связь с основой.

Механическое нанесение покрытий используют для получения цинковых, кадмиевых и оловокадмиевых покрытий – детали перемешивают в сосудах с соответствующими тонкими металлическими порошками, активаторами и стеклянными шариками.

Ионная имплантация предусматривает ионизацию атомов с последующим ускорением ионов в электрическом поле в вакууме. Ионы тормозятся при соударении с мишенью и распределяются по глубине мишени. Хотя глубина проникновения ионов обычно не превышает 0,1–0,2 мкм, свойства металла могут меняться существенно.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

40.1. ЦИНКОВЫЕ ПОКРЫТИЯ

Среди методов, улучшающих антикоррозионные свойства, цинкование занимает первое место. Ежегодно в мире оцинковывается около 25 млн. т стали. Основными методами для нанесения цинковых покрытий на сталь являются электролитический и погружение в расплав (огневое или горячее цинкование).

Хотя в качестве материала основы можно использовать любые марки, для цинкования обычно применяют углеродистые и низколегированные стали. Цинковые покрытия характеризуются коррозионной стойкостью в атмосферных условиях, в пресной воде и в закрытых помещениях с умеренной влажностью.

Цинковые покрытия имеют удовлетворительную поверхностную твердость, износо- и водостойкость, прочность на изгиб. Долговечность оцинкованных труб зависит от толщины покрытия. Для серийно выпускаемых труб на 1 м² расходуется 400 г цинка, толщина покрытия составляет 43–46 мкм. Отечественная промышленность выпускает оцинкованные водогазопроводные трубы диаметром 10–159 мм, длиной до 8 м.

Скорость коррозии оцинкованных труб в 3–4 раза ниже, чем у стальных труб без покрытия в одних и тех же агрессивных средах. Для повышения коррозионной стойкости оцинкованных листов в состав цинкового покрытия вводят медь (0,08–0,82 %) и алюминий (до 1 %). Коррозионная стойкость листов с электролитическим покрытием ниже, чем горячеоцинкованных. Для повышения коррозионной стойкости оцинкованного листа его дополнительно покрывают лакокрасочным или цветным полимерным покрытием.

Цинковые покрытия применяют для защиты от коррозии запорной арматуры и подземных трубопроводов сточной воды и воды, используемой для технических целей.

Соединения цинка токсичны и при нагреве неустойчивы в кислотах. Цинковые покрытия не применяют для защиты от коррозии деталей, находящихся в непосредственном контакте с пищевыми продуктами.

40.2. АЛЮМИНИЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ

Для стальных деталей с алюминиевым покрытием характерно сочетание высокой прочности и коррозионной стойкости. Нанесение покрытий производят путем горячего алюминирования в расплавах (алитирование), плакированием стальных листов и напылением в вакууме. Среди способов покрытия стальных листов алюминием наибольшее распространение имеет горячее алюминирование.

Коррозионная стойкость стальных деталей с алюминиевым покрытием обусловлена высокими защитными свойствами образующейся на поверхности пленки Al_2O_3 толщиной менее 0,1 мкм. Этот оксидный слой отличается высокой плотностью и при повреждении быстро образуется заново.

Защитное действие пленки оксида алюминия на алюминиевом покрытии особенно сильно выражено при высокотемпературном нагреве.

В случае необходимости повышения прочностных свойств вместо углеродистых конструкционных сталей используют микролегированные стали с добавками Nb или Ti. Микролегирующие элементы придают стали более высокую жаропрочность, поэтому такие стали можно использовать для нагружения при высоких температурах, тем более, что алюминий в качестве покрытия имеет хорошую стойкость к окислению.

Алюминиевые покрытия устойчивы в водных растворах агрессивных пищевых сред и органических кислот. Нетоксичность, инертность ко многим средам, хорошие грунтовочные свойства для последующего нанесения полимерных и стеклоэмалевых покрытий обуславливают достаточно широкое применение алюминиевых покрытий в разных отраслях машиностроения.

40.3. ОЛОВЯННЫЕ И ХРОМСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ

Покрытие оловом производят методами погружения в расплав и электролитическим осаждением. При погружении стальных и чугунных изделий в расплав на поверхности образуется тонкий слой соединения $FeSn_2$, над которым после вытягивания из расплава затвердевает более толстый слой олова.

Более широко используют метод электролитического лужения. Листовой прокат, полученный этим методом, толщиной менее 0,5 мм, называют белой жстью. Толщина оловянных покрытий составляет 30–35 мкм.

В качестве заменителя белой жести применяется холоднокатаный тончайший лист, который покрыт электролитически нанесенным покрытием оксида хрома.

Оловянные покрытия широко применяются в различных отраслях техники, прежде всего в пищевой и мясомолочной промышленности, особенно для защиты от коррозии различных стальных емкостей типа баков, цистерн, фляг. Оловом защищают не только стальные, но и медные емкости.

Электролитически хромированную жель используют вместо белой жести при изготовлении упаковочной тары для консервов (овощных, молочных, мясных, рыбных), а также фруктовых соков, пива, безалкогольных напитков, при производстве крышек для стеклотары и колпачков для бутылок, тары для упаковки сухих пищевых продуктов.

40.4. НАПЛАВКА ИЗНОСОСТОЙКИМИ МАТЕРИАЛАМИ

Износостойкость деталей машин может быть существенно повышена за счет наплавки на их поверхность износостойких материалов. Наплавочные материалы, содержащие карбиды хрома и вольфрама, называют *стеллитами*. Нанесение слоя расплавленного металла на защищаемую поверхность производится путем плавления присадочного материала теплотой кислородно-ацетиленового пламени или электрической дугой.

Наплавка производится как в процессе изготовления машин или инструмента, так и при ремонте или восстановлении изношенных поверхностей деталей.

Износостойкая наплавка используется для повышения износостойкости и срока службы валков прокатных станков, штампов горячей и холодной штамповки, рабочих органов дорожных и строительных машин, горно-металлургического оборудования, железнодорожного подвижного состава.

Преимуществами наплавки являются применение в качестве основы простых углеродистых сталей, высокая производительность, простота оборудования и технологии исполнения, не требующая высокой квалификации сварщиков.

К недостаткам наплавки относятся неравномерность свойств наплавленных деталей и возможность их деформирования при неправильно выбранной технологии.

Различают ручную дуговую и механизированную дуговую наплавку стальных деталей. Механизированная наплавка осуществляется с использованием специальной наплавочной проволоки. Твердость и примерное назначение наплавленного металла представлены в табл. 40.1.

Наплавки прессового инструмента, молотовых штампов, штампов холодной штамповки, калибров и инструмента некоторых других типов производятся покрытыми электродами, порошковой проволокой и проволокой сплошного сечения.

**Твердость и примерное назначение металла,
наплавленного проволокой**

Марка проволоки	Ориентировочная твердость наплавленного металла	Наплавляемые изделия
Нп-30Х5	37–42 HRC ₀	Прокатные валки сортопрокатных станов
Нп-40Х3Г2МФ	38–44 HRC ₀	Детали, испытывающие удары и абразивное изнашивание
Нп-40Х2Г2М	54–56 HRC ₀	Детали машин, работающие с динамическими нагрузками (коленчатые валы, поворотные кулаки, оси опорных катков)
Нп-50Х6ФМС	42–48 HRC ₀	Валки трубопрокатных и сортопрокатных станов, обжимные прокатные валки, штампы для горячей штамповки
Нп-30Х13	38–45 HRC ₀	Плунжеры гидронасосов, шейки коленчатых валов, штампы
Нп-30Х10Г10Т	200–220 НВ	Лопасты гидротурбин, гребные винты, крановые колеса
Нп-40Х13	45–52 HRC ₀	Опорные ролики тракторов и экскаваторов, детали конвейеров
Нп-Г13А	200–280 НВ	Щеки дробилок, зубья ковшей экскаваторов и грейферов

40.5. ОСАЖДЕНИЕ В ВАКУУМЕ ИЛИ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Ранее отмечалось, что в основе технологии напыления металлических сплавов в вакууме лежит принцип испарения за счет нагрева и понижения давления и конденсация на материале основы с получением заданного слоя. Высокий вакуум благоприятствует процессу испарения. Для эффективного протекания процесса конденсации изделие, на которое наносится покрытие, должно интенсивно охлаждаться.

При осаждении металлов из газовой фазы на стальную поверхность используют свойство некоторых металлов легко образовывать летучие галогениды, которые вступают в реакцию с железом на стальной поверхности. При этом металл покрытия становится свободным и может диффундировать в глубь стальной детали. Наряду с алюминием для осаждения из газовой фазы используются также хром и кремний.

Высокое содержание хрома на поверхности (до 25 %) придает материалу отличную стойкость против окисления и коррозии.

НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

41.1. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ И СПОСОБЫ
ИХ НАНЕСЕНИЯ

К неорганическим неметаллическим материалам, применяемым для защиты от коррозии металлических поверхностей, относятся эмали, стекло и цемент.

Эмалью называют стекловидную застывшую массу, полученную в результате полного или частичного расплавления и состоящую в основном из кварца и других оксидов. На изделие эмаль наносят одним или несколькими слоями.

Различают два основных способа эмалирования. Наряду с эмалированием, при котором изделие покрывается грунтовкой и покровными эмалями и при этом дважды обжигается, широко используется в последние годы однослойное прямое эмалирование, при котором слой эмали (0,2–0,3 мм) может быть уменьшен наполовину. При специальном эмалировании, применяемом в химическом и пищевом машиностроении, обычно наносится многослойная эмаль.

Перед нанесением эмали поверхность стальной детали должна быть обезжирена и протравлена. При этом удаляется некоторое количество металла и поверхность листа становится шероховатой, что способствует адгезии эмалевого покрытия.

С целью снижения пористости при обжиге за счет образования CO_2 для эмалирования применяют низкоуглеродистые стали.

Стеклоэмалевое покрытие обладает не только высокой химической стойкостью, износостойкостью, но и обеспечивает незначительное налипание остатков продукта, благодаря чему аппаратура легко моется. Покрытие имеет высокую адгезию к металлу. Общая толщина эмалевого покрытия 0,8–1,0 мм.

При эксплуатации эмалированной аппаратуры не допускается превышать давление или резко повышать его даже в пределах рабочего давления, резко нагревать и заполнять переохлажденным продуктом или водой, производить местные термические и механические воздействия, оставлять аппараты открытыми, использовать в качестве моющих и дезинфицирующих средств щелочные растворы.

Недостатки стеклоэмалевых покрытий: чувствительность к ударам, резкой смене температуры, местным перегревам, воздействию щелочей.

Высокую долговечность водопроводных труб обеспечивают цементные покрытия. Для покрытий используется портланд-цемент с наполнителем в виде мелкого песка.

41.2. ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ И СПОСОБЫ ИХ НАНЕСЕНИЯ

Рассмотренные выше методы защиты металлов от коррозии более дороги, менее эффективны, и возможности их ограничены. Поэтому использование органических покрытий по-прежнему остается важным средством борьбы с коррозией.

Полимерные покрытия не только защищают металлы от воздействия агрессивных сред, но и повышают их износостойкость, снижая прилипаемость различных веществ к рабочим поверхностям, позволяют экономить цветные металлы и другие дефицитные материалы.

К полимерным покрытиям предъявляются высокие требования. Покрытия должны иметь хорошую адгезию к защищаемой поверхности, беспористость, эластичность, механическую прочность, теплостойкость, быть инертными к средам, с которыми они находятся в контакте.

Ни один из известных полимеров не сможет полностью удовлетворить всем перечисленным требованиям. Материалы, обладающие достаточной химической стойкостью, как правило, имеют недостаточную адгезию к защищаемому металлу. Полимерные покрытия с хорошей адгезией к защищаемой поверхности часто легко разрушаются от химического и механического воздействия агрессивных сред. Лишь эпоксидные и некоторые другие полимеры удачно сочетают высокую адгезию к металлу с удовлетворительной химической стойкостью.

В различных областях промышленности для защиты внутренних поверхностей аппаратов, трубопроводов и арматуры применяются винилхлоридные, фторопластовые, пентапластовые, полиолефиновые, полиуретановые, феноло-формальдегидные, кремнийорганические, каучуковые, эпоксидные и другие покрытия.

В отличие от коррозионной стойкости металлов, характеризующей потерей массы, химическая стойкость полимерных материалов численно обычно не выражается. О химической стойкости полимерных покрытий судят по степени набухания и разрушения пленки, потере эластичности, изменению цвета и т. д.

Перед нанесением покрытия проводится подготовка металлической поверхности (очистка и придание равномерной шероховатости для обеспечения хорошей адгезии) при помощи дробеструйной обработки. На подготовленную поверхность наносят грунт, создающий противокоррозионный слой с обеспечением высокой прочности сцепления как с металлом, так и с последующими слоями покрытия.

Для подготовки защищаемой поверхности изделий применяют дробеструйные автоматы и пистолеты, а также ручные реверсивные пневматические щетки. На рис. 41.1 – общий вид и пнев-

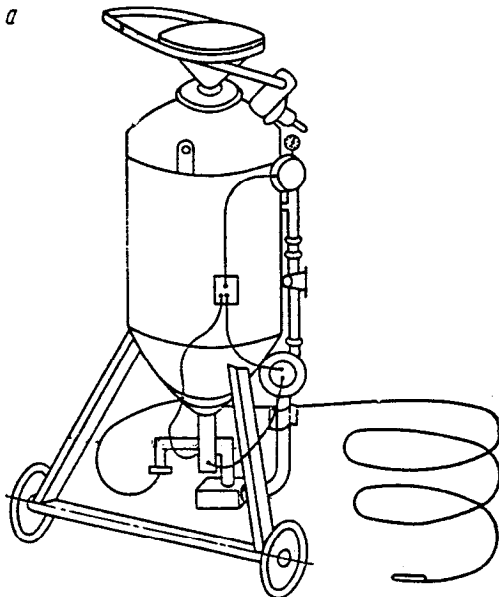
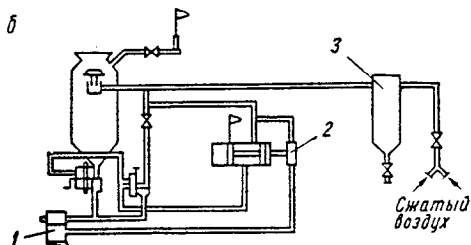


Рис. 41.1. Дробеструйный аппарат с дистанционным управлением:

а — общий вид; *б* — пневматическая схема; 1 — запорный клапан для дистанционного управления; 2 — жиклер; 3 — фильтр-влагодделитель

матическая схема дробеструйного автомата с дистанционным управлением.

Полимерные покрытия могут наноситься как непосредственно на изделия, так и на тонколистовую полосу (*coil coating*). Вторым методом появился недавно, но его использование позволяет существенно снизить трудоемкость изготовления изделий.



При использовании метода "*coil coating*" стальной лист с металлическим покрытием или без него на специальной установке по нанесению органических покрытий в непрерывном технологическом конвейере под-

вергается очистке, предварительной химической обработке, и затем с помощью валков на него наносят покрытие из жидких органических материалов, которое подвергают горячей сушке, или наклеивают с помощью клеящих материалов тонкие защитные пленки из искусственных материалов.

Для нанесения на поверхность полимерных покрытий и их формирования применяются различные окрасочные агрегаты, краскораспылители, красконагнетательные баки. Пневматические окрасочные агрегаты обеспечивают механическое раздробление окрасочного состава (гидродинамическое распыление). Красконагнетательные баки осуществляют подачу лакокрасочных материалов под давлением сжатого воздуха к пневматическим краскораспылителям.

Среди областей применения проката с органическим покрытием следует назвать прежде всего строительную индустрию (например, для внешнего и внутреннего применения: крыши, стены, металлические двери), производство металлических изделий из листового железа (например, для мебели, полок, карнизов, корпусов приборов различного вида), автомобильную промышленность (детали кузова, распределительные щиты), упаковочную индустрию (бочки, аэрозольные баллоны, крышки) и изоляцию труб.

Взамен гальванических, эмалевых и силикатных могут использоваться тонкослойные (0,3–0,5 мм) полимерные порошковые покрытия, получаемые методом вибровихревого напыления (рис. 41.2). При вибровихревом способе напыления на частицы полимера одновременно воздействуют воздух под давлением и вибрация. При этом способе аппарат вихревого напыления установлен на мембрану вибратора, которая получает вертикальное перемещение с частотой 50–100 колебаний в секунду. Применение таких покрытий исключает использование токсичных и пожароопасных растворителей, устраняет процесс сушки после их

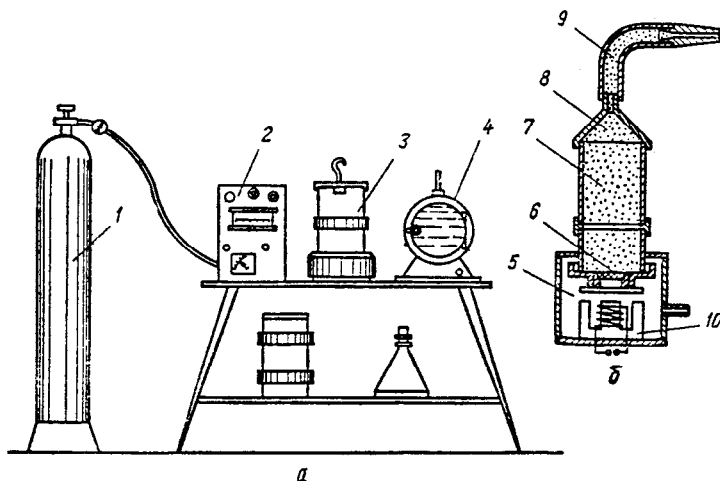


Рис. 41.2. Установка для вибровихревого напыления:

a – схема установки: 1 – баллон сжатого газа; 2 – пульт с приборами контроля и регулирования; 3 – аппарат для создания взвешенного слоя порошкообразного полимера; 4 – нагревательная печь; 5 – аппарат для создания взвешенного слоя порошкообразного полимера; 6 – нижний сосуд; 7 – вибрационное дно; 8 – верхний сосуд; 9 – коническая крышка-сборник; 10 – распылительная насадка; 10 – электромагнитный вибратор

нанесения, дает равномерное покрытие толстым слоем при однократном погружении в ожиженный порошок. Эти покрытия обладают более высокими защитными свойствами по сравнению с покрытиями, полученными другими способами.

Полимерные покрытия могут наноситься газопламенным методом. Газопламенное напыление, называемое также пламенным или огневым напылением, заключается в том, что порошкообразная полимерная композиция наносится на металлическую или иную поверхность, предварительно подготовленную и нагретую с помощью специальной горелки автогенного типа. Частицы полимерного материала размягчаются в пламени и, попадая на нагретую поверхность, растекаются на ней, образуя при остывании слой покрытия. Покрытия необходимой толщины получают последовательным нанесением нескольких слоев полимера; выравнивание поверхности последнего слоя происходит в результате оплавления в пламени горелки без подачи порошка.

Температура пламени газа, чаще всего ацетилена, достигает 650–700 °С, но порошкообразный полимер сгорает лишь частично вследствие значительной скорости его прохождения через зону пламени (около 25 м/с).

Для напыления могут применяться порошки различных термoplastов, в том числе составы на основе поливинилбутирала, битумные и каучуковые композиции. Разработан также газопламенный метод нанесения термореактивных полимеров, при котором производится спекание полимерного покрытия, а не оплавление его. Этим методом наносят составы на основе феноло-формальдегидных и эпоксидных смол с наполнителями и отвердителями.

Для напыления применяют порошки полимерных материалов с размерами частиц 0,10–0,25 мм. При нанесении покрытий малой толщины на детали сложной конфигурации используют порошок с меньшими размерами частиц. Получение покрытий с ровной и гладкой поверхностью может быть достигнуто, если порошок полимера сухой, однородный по размерам частиц.

Воздушно-порошковая смесь поступает в горелку через резиновый шланг и далее попадает в зону пламени. Газовая смесь сгорает в мундштуке горелки, в центре которого расположено сопло для подачи порошка.

Метод газопламенного напыления применяют для выравнивания поверхностей при ремонте.

Условиям экологической чистоты, низкой себестоимости может соответствовать современный технологический процесс три-

бостатического нанесения эпоксидных порошковых твердых покрытий, также не требующий изготовления растворов и, следовательно, их утилизации.

Для обеспечения процесса требуется следующее оборудование: источник сжатого воздуха, камера с системой отсоса воздуха, вентиль для регулировки расхода воздуха, емкость с порошковой краской, пистолет (распылитель порошка), сушильный шкаф.

Размеры сушильного шкафа и камеры определяются максимальными размерами напыляемых изделий. На рис. 41.3 приведена схема нанесения покрытий трибостатическим методом.

Технологический процесс трибостатического нанесения покрытий прост и не требует специальных знаний обслуживающего персонала. Процесс включает три этапа: подготовку поверхности изделия, нанесение эпоксидной порошковой краски на поверхность и полимеризацию покрытия в сушильном шкафу.

Подготовка поверхности состоит из обычного обезжиривания и промывки детали.

Процесс нанесения порошка осуществляется следующим образом. Из системы подачи сжатого воздуха 1 и вентиля 2 воздух поступает в донную часть емкости 3 с порошковой краской. Перемешивая частицы краски, воздушный поток образует псевдокипящий слой, благодаря которому происходит накопление трущимися частицами статического заряда на поверхности. Одновременно часть порошка по газовой магистрали транспортируется к пистолету 4. При прохождении порошка по стволу происходит

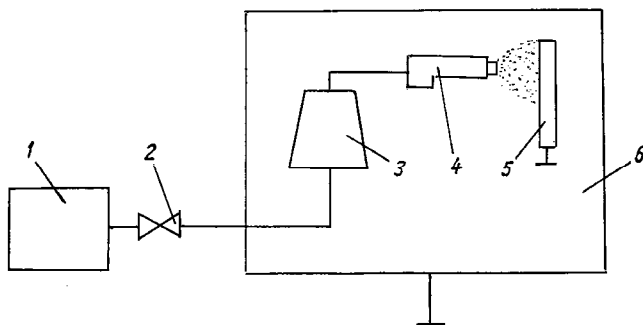


Рис. 41.3. Схема процесса нанесения покрытия трибостатическим методом:

1 – источник сжатого воздуха; 2 – вентиль; 3 – емкость с краской; 4 – распылитель порошка; 5 – деталь; 6 – камера

дополнительный заряд частиц, и на выходе из канала ствола они обладают статическим зарядом в несколько киловольт.

В заземленную рабочую камеру 5 на металлических крючках подвешиваются изделия, которые имеют нулевой потенциал. Порошок, выходя из ствола пистолета, оседает за счет высокой разности потенциалов на поверхности изделия, теряя свой заряд. Неиспользованная часть порошка оседает на стенках камеры и может быть использована вторично. Изделия с нанесенным порошком переносятся в сушильный шкаф. Время между нанесением порошка и установкой изделий в сушильный шкаф может достигать до нескольких часов.

В сушильном шкафу происходит спекание порошка при температуре 150–220 °С в течение 20–30 мин. Температура полимеризации зависит от состава порошка. При установке изделий в шкаф включают вытяжную вентиляцию.

Покрывают могут наноситься на любые металлы, а также на керамику, стекло, дерево, пластмассы. Испытания покрытий на деталях из сталей Ст3 марки 20, медных и алюминиевых сплавов, керамики показали их удовлетворительную адгезивную прочность. Толщина покрытий составляла 50–150 мкм. Разброс по толщине менее $\pm 25\%$.

При испытаниях покрытия показали стойкость к растворам щелочей, кислот и органическим растворителям. Водопоглощение после выдержки в воде при 20 °С в течение 24 ч составило 0,5 %. При термоциклировании образцов в интервале температур $-60 \div +20$ °С не наблюдалось отслоения и образования трещин на покрытиях.

Вихревое напыление, называемое также напылением в кипящем (псевдооживленном, взвешенном) слое, заключается в том, что предварительно нагретую деталь из металла или другого теплоустойчивого материала помещают в аппарат с порошком полимера, находящимся во взвешенном состоянии.

Частицы порошка обволакивают помещенную в аппарат деталь и, попадая на ее нагретую поверхность, плавятся и растекаются, образуя защитный слой. После удаления детали из аппарата слой полимера оплавливается под действием остаточного тепла детали или при дополнительном нагревании.

Использование для напыления порошков определенной дисперсности способствует легкому их перемещению в воздушном потоке, равномерному распределению на покрываемой поверхности и быстрому оплавлению. Преимущество процессов напыления порошков состоит в получении покрытия непосредственно из твердого полимера, минуя стадии или раство-

рения, или диспергирования. Методом вихревого напыления или другими методами можно наносить многие термопластичные полимеры или составы на их основе в мелкодисперсном состоянии.

Нанесение порошков вихревым методом производится в аппаратах периодического действия или на поточных конвейерных линиях. Аппарат для напыления (рис. 41.4) разделен на две части горизонтальной пористой перегородкой. К нижней камере подведен сжатый воздух или инертный газ; верхняя камера является рабочей, в ней находится порошок полимера и помещается деталь для напыления. На пористую перегородку (которая может быть изготовлена из технического войлока, нескольких слоев стеклоткани между двумя латунными сетками, керамической пористой плиты или пористых листов из поливинилхлорида) насыпается порошок полимера, и затем из нижней камеры подается сжатый воздух или газ, пропущенный через масло-водоотделитель. В верхней части аппарат может быть снабжен устройством для улавливания частиц полимера.

Воздушный поток, проходя из нижней камеры через пористую перегородку, разделяется на множество струй. Частицы полимера, подхваченные воздушным потоком, устремляются вверх и затем стремятся опуститься под действием силы тяжести. При взаимодействии двух противоположно направленных сил и вследствие столкновений между собой и со стенками аппарата частицы находятся в хаотическом движении, образуя кипящий или псевдооживленный слой, которому присущи многие свойства жидкости.

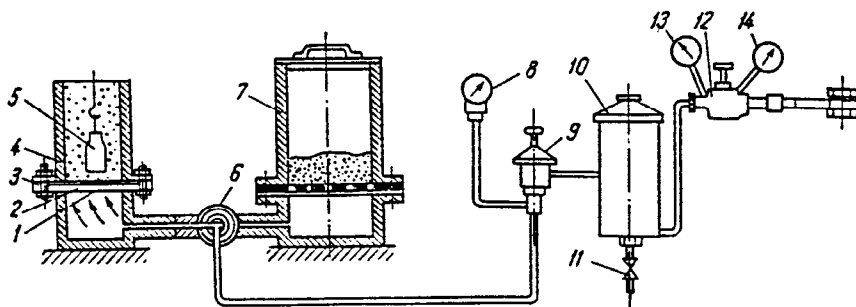


Рис. 41.4. Схема установки для вихревого напыления полимеров:

1 – поддон; 2 – пористая перегородка; 3 – защитная сетка; 4, 7 – аппарат для напыления; 5 – деталь; 6 – кран для переключения подачи воздуха; 8, 13, 14 – манометр; 9, 12 – редуктор давления; 10 – воздухоочиститель; 11 – кран для продувки воздухоочистителя

Вихревой метод напыления имеет ряд достоинств, к числу которых относятся простота применяемой аппаратуры, удобство ее эксплуатации, быстрота получения покрытия на поверхности деталей, возможность механизации и автоматизации процесса нанесения. Недостатки метода: затруднительность нанесения полимеров на сравнительно большие детали и узлы, а также на детали с неодинаковой толщиной в разных сечениях; неравномерность покрытия острых кромок и углов между отдельными элементами деталей сложной конфигурации, а также внутренних поверхностей резервуаров, открытых с одной стороны.

Вихревой метод напыления получил распространение главным образом для нанесения полимеров на детали небольших размеров, не имеющих значительного количества отверстий, острых кромок и углов.

Технологический процесс нанесения покрытий в аппаратах периодического действия (рис. 41.5) и на конвейерных линиях включает следующие основные операции: подготовка поверхности детали, нагрев, нанесение порошка полимера, оплавление покрытия, охлаждение детали с покрытием.

Детали до нанесения покрытия можно нагревать в электрических, газовых и терморadiационных печах, в установках с индукционным нагревом. В нагревательных устройствах должен обеспечиваться равномерный нагрев различных участков. Затраты времени на загрузку и выгрузку деталей должны быть минимальными. Предпочтительнее применять индукционные печи и печи с конвекцией горячего воздуха.

Температура, до которой нагревается деталь, должна быть выше температуры плавления полимера, но ниже температуры деструкции (разрушения структуры). Кроме того, следует обеспечить такой нагрев в деталях неравномерной толщины, чтобы температура в тонкостенных участках была несколько выше.

Температура предварительного нагрева деталей, помимо вида полимера, зависит и от формы деталей.

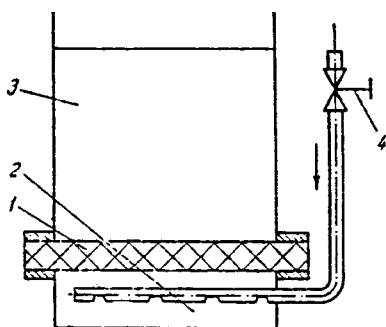


Рис. 41.5. Схема аппарата для нанесения порошков полимеров вихревым способом:

1 – пористая перегородка; 2 – воздушная камера; 3 – рабочая камера с псевдоожженным порошком полимера; 4 – вентиль для подачи воздуха или газа под пористую перегородку

Ранее отмечалось, что в зависимости от поведения полимеров при нагревании различают термопластичные полимеры (термопласты) и термореактивные полимеры (реактопласты).

К термореактивным материалам, которые при нагревании размягчаются, а затем необратимо переходят в твердое состояние, относятся фенопласты, аминопласты и др. К термопластичным, которые многократно могут размягчаться при нагревании и затвердевать при охлаждении, – полиэтилен, полиамиды и др.

Полиолефиновые покрытия. К наиболее распространенным полиолефинам относятся полиэтилен, полипропилен и их сополимеры.

Покрытия из полиолефинов отличаются высокой химической стойкостью к действию многих агрессивных сред. Полиэтилен используют в качестве упаковочного материала для хранения продуктов и получения антикоррозионных покрытий. Свойства полиэтилена и полипропилена практически не меняются при воздействии концентрированными соляной и серной кислотами при 20 °С, а также растворами щелочей. Однако органические растворители при комнатной температуре вызывают некоторое набухание, а при температурах выше 100–120 °С растворяют полиолефины.

Полиолефины имеют низкую проницаемость по отношению к жидким и газообразным агрессивным средам.

Полиолефины используются для нанесения покрытий почти всеми известными методами, включая напыление порошкообразных полимеров, плакирование пленками и листами, футерование литьем под давлением, а также формирование покрытий из дисперсий в водноорганических средах.

Полиамиды. К полиаидам относятся капрон и капролон. Покрытия из полиамидов обладают высокими антифрикционными характеристиками. По износостойкости при сухом и жидкостном трении полиамиды превосходят не только другие классы полимеров, но и многие металлы, применяющиеся в антифрикционных целях. Низкий коэффициент трения при высоких нагрузках позволяет использовать полиамиды в тяжелогруженных узлах трения, о чем свидетельствуют значения коэффициентов трения покрытий из полиамидов при трении со смазкой по стали. Недостатком полиамидных покрытий является склонность к старению и значительное водопоглощение. С повышением температуры гигроскопичность возрастает.

Полиамидные покрытия наносят на поверхность изделий напылением порошков, литьем под давлением, а также из растворов.

Следует отметить низкую стойкость полиамидов к окислению, что препятствует длительной эксплуатации полиамидных покрытий на воздухе при температурах выше 60–100 °С. В целях повышения термостабильности полиамидов применяют различные стабилизирующие добавки органического и минерального происхождения.

Для улучшения адгезионных и когезионных свойств, повышения эксплуатационных характеристик в покрытия из полиамидов вводят различные наполнители. Введение небольших количеств оксидов титана, меди, железа, свинца и алюминия способствует росту прочности и твердости, несущей способности и износостойкости покрытий при незначительном изменении коэффициента трения. Повышение теплостойкости и несущей способности подшипников с полиамидными покрытиями достигается введением порошков металлов (алюминия, свинца, бронзы и др.). Снижению коэффициента трения также способствует добавка фторопласта-4, дисульфида молибдена, графита.

Модифицированные покрытия на основе полиамидных слоев применяют для изготовления таких деталей, как шестерни, подшипники и т. д.

Полиамидные смолы используют для получения защитных покрытий, а полиамидные порошки – для нанесения тонкого антифрикционного износостойкого покрытия.

Поливинилхлорид (ПВХ). Благодаря низкой стоимости сырья, высокой химической стойкости, хорошим физико-механическим и удовлетворительным электрическим свойствам, ПВХ является самым распространенным материалом, применяющимся для создания защитно-декоративных, химически стойких и электроизоляционных покрытий.

В состав поливинилхлоридных композиций, предназначенных для покрытий, помимо пластификаторов, входят стабилизаторы, наполнители, смазки, пигменты и другие добавки, концентрация и природа которых оказывают существенное влияние на свойства покрытий.

Материалом для покрытий в основном служит пластифицированный поливинилхлорид, реже используется непластифицированный ПВХ, типичным представителем которого является винипласт. Листовой и пленочный винипласт применяются в химической промышленности для футеровки металлической аппаратуры и трубопроводов, эксплуатирующихся в агрессивных средах.

Пластифицированный поливинилхлорид обычно наносят на поверхность обрабатываемых деталей в виде порошка или пленки.

Высокая химическая стойкость поливинилхлорида позволяет успешно использовать покрытия на его основе в агрессивных средах.

Поливинилхлорид является основным компонентом для изготовления лакокрасочных материалов. Путем обработки ПВХ получают винипласт, листы которого легко поддаются механической обработке и хорошо свариваются. Это позволяет использовать их для нанесения сплошного покрытия на фундаменты, цокольные части и другие конструкции. Поливинилхлоридный пластикат применяют как обкладочный материал для защиты аппаратуры от коррозии, устройств полов в помещениях, где требуется герметичность. Для устройства химически стойких полов, а также для гидроизоляции используют поливинилхлоридную пленку.

Пентапласт обладает высокой водостойкостью, прочностью, низким коэффициентом трения по стали. Он стоек к воздействию грибковой плесени, устойчив к воздействию растворов щелочей, кислот и солей.

Пентапласт наносят на поверхность защищаемых изделий в порошкообразном виде и из дисперсий в органических средах. Кроме того, производится защита изделий футеровочными листами и готовыми вкладышами из пентапласта.

Фторопласты. Для изготовления различных деталей и для защитных покрытий применяются фторопласт-4 и фторопласт-3.

Фторопластовые покрытия исключительно устойчивы к агрессивным средам и в этом отношении превосходят даже благородные металлы и сплавы. На покрытия из фторопласта-4 не действуют окислительные среды, включая и царскую водку, кипящие щелочи, растворы солей. Фторопластовые покрытия вполне устойчивы по отношению к жирам, маслам, влаге, кислотам и т. д.

Покрытия из фторопластов применяют для защиты различных технологических емкостей.

Кремнийорганические полимеры отличаются многими ценными свойствами, из которых наиболее характерны термостойкость, а также стойкость к воздействию целого ряда химических агентов и растворителей. По термостойкости они значительно превосходят органические полимеры.

Кремнийорганические полимеры сравнительно инертны по отношению к большинству реагентов за исключением сильных оснований и концентрированных кислот. Разбавленные сильные кислоты и щелочи, а также слабые кислоты и основания оказывают на них незначительное действие.

К недостаткам кремнийорганических полимеров следует отнести их невысокую химическую стойкость к действию органических растворителей и окислительных сред.

Эпоксидные смолы в своем составе имеют реакционноспособные эпоксидные и гидроксильные группы, способные вступать в химические реакции с различными веществами с образованием более сложных соединений. При введении в них отвердителей холодного или горячего отверждения такие смолы способны переходить в неплавкое и нерастворимое состояние. В качестве отвердителей могут применяться органические и неорганические кислоты, ангидриды кислот, амины и амиды, а также синтетические смолы.

Свои ценные физико-механические свойства эпоксидные смолы приобретают при взаимодействии с отвердителями. Отвердители аминного типа выполняют функции сшивающих реагентов. Реакционноспособные группы отвердителей взаимодействуют с эпоксидными группами смолы. Скорость процесса отверждения зависит от температуры. Некоторые отвердители реагируют со смолой при комнатной температуре, другие – лишь при нагревании. Наиболее полное отверждение полиаминами достигается при температуре выше 100 °С. Долговечность материалов, полученных отверждением при комнатной температуре, ограничена. Материалы, полученные отверждением эпоксидной смолы при нагревании, более долговечны.

На основе эпоксидных смол изготавливают лакокрасочные материалы, применяемые для защитных покрытий.

Покрытия на основе эпоксидных смол с такими наполнителями, как уголь, графит, кремнезем, кварцевая мука, измельченный мрамор, в пищевой промышленности использовать нельзя по санитарным нормам.

Для защиты сепараторов перспективны комплексные покрытия, состоящие из одного слоя грунта, двух слоев эмали и одного слоя лака на основе эпоксидной смолы. Отвержденное покрытие промывается раствором уксусной кислоты, затем раствором соды и ополаскивается водой. Полимерные покрытия на основе виниловых, каучуковых и эпоксидных смол применяются для защиты сепараторов, в которых технологические процессы протекают под избыточным давлением.

Для защиты некоторых железобетонных (бетонных) внутренних поверхностей стационарных баков используют эпоксидное покрытие, состоящее из 82 % смолы, 13 % этилового спирта и 5 % полиэтиленполиамина. Покрытие затвердевает при комнатной температуре, но для ускорения процесса повышают темпера-

туру до 70 °С. Перед нанесением покрытия железобетонная поверхность обязательно должна быть хорошо очищена, просушена и прогрета электрообогревателем любого типа. Покрытие четырехслойное, общей толщиной до 0,6–0,8 мм. Эпоксидные смолы также используют для защиты внутренней поверхности железных чанов и цистерн.

Для защиты железобетонных емкостей, применяемых для хранения пищевых продуктов, используют трехслойное эпоксидное покрытие: первый слой грунта и два покровных слоя. Сушка каждого слоя осуществляется в воздушно-сухих условиях в течение 24 ч с последующей сушкой всех трех слоев в течение 28 сут. Высушенное покрытие промывают раствором соды с последующим ополаскиванием.

Резиновые покрытия. В качестве материалов для покрытий применяются резины на основе натурального и синтетических каучуков. В состав композиций входят стабилизаторы, вулканизирующие агенты и другие добавки. В процессе вулканизации образуется трехмерная структура, обеспечивающая покрытиям хорошие механические свойства.

Для футеровки изделий простой формы используют листовые материалы из сырой резины с последующей вулканизацией на подложке. Для защиты изделий сложной конфигурации находят применение жидкие материалы в виде дисперсий или растворов.

Высокой эластичностью и хорошими адгезионными свойствами обладают покрытия из резин на основе натурального каучука, которые используются для защиты от минеральных кислот и щелочей.

Мягкие резины в основном применяются для покрытия различных аппаратов, деталей, цистерн, труб. Они представляют собой полимерные композиции сложного состава на основе эластомеров линейного или разветвленного строения (каучуков) в виде латексов или клеев.

Например, для футеровки емкостей внутреннюю поверхность подвергают дробеструйной обработке и оклеивают листовой смесью резины с феноло-формальдегидной смолой. После этого поверхность облицовывают кислотоупорной плиткой на диабазовой замазке.

Разработку теплостойких резин ведут с учетом специфики свойств агрессивных сред. Наибольший интерес представляют жидкие силиконовые каучуки, которые обладают высокой теплостойкостью (до 250 °С) и нетоксичны.

Благодаря высокой сопротивляемости истиранию резины применяют для аппаратов, работающих с жидкостями, содержащими

взвешенные вещества (насосы, трубопроводы). Иногда применяют твердые резины – эбониты. Эбониты по сравнению с резинами имеют более высокую химическую стойкость.

41.3. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Лакокрасочные материалы – это составы, наносимые на защищаемую поверхность тонкими слоями и образующие после высыхания и отверждения твердую, плотную и прочно сцепленную с поверхностью пленку. Они состоят из основных материалов (связующие – пленкообразующие вещества, пигменты, наполнители) и вспомогательных (пластификаторы, отвердители, растворители и др.).

Пленкообразование при формировании лакокрасочного покрытия происходит следующими способами: испарением растворителей (например, для поливинилхлоридных покрытий); взаимодействием с отверждающими агентами (для эпоксидных покрытий); поликонденсацией (для фенольных покрытий); окислением (для маслосодержащих покрытий); расплавлением и напылением (для полиэтилена и др.).

Системой лакокрасочного покрытия называют сочетание слоев лакокрасочных материалов, последовательно нанесенных на защищаемую поверхность (см. рис. 32.1).

Толщина покрытия зависит от типа и свойства наносимого лакокрасочного материала, его вязкости, процесса нанесения, степени агрессивности среды и других условий эксплуатации, свойств металла и степени сложности его поверхности, возможности нанесения определенным способом и назначения.

Обычно толщина однослойной пленки правильно нанесенной эмали при 18–22 °С составляет 25–30 мкм, нагретой до 40–60 °С – 15–20 мкм.

Для жестких условий эксплуатации значение минимальной общей толщины эпоксидного и винилового покрытий принимается равной 250–300 мкм, алкидного и полиуретанового 200–250, кремнийорганического 80–120 мкм. Для мягких условий толщина может быть уменьшена на 10–12 %.

Лакокрасочным материалам присущи определенные физические (плотность, теплопроводность, атмосферостойкость и др.), механические (прочность, твердость, эластичность, истираемость и др.), химические (кислото-щелочестойкость, токсичность и др.) свойства.

Все лакокрасочные материалы по своему виду (грунтовки, эмали, краски, лаки) в зависимости от рода основного пленкообразующего вещества подразделяются по составу на группы, например:

КО	кремнийорганические
ХС	сополимерно-винилхлоридные
ЭП	эпоксидные
ПФ	пентафталевые

по преимущественному назначению:

1	атмосферостойкие
2	ограниченно атмосферостойкие
3	консервационные
4	водостойкие
5	специальные
6	маслобензостойкие
7	химически стойкие
8	термостойкие
9	электроизоляционные
0	грунтовки
00	шпатлевки

Грунтовки – это пигментированные растворы пленкообразователей в органических растворителях. Они служат для создания на защищаемой поверхности антикоррозионного слоя и обеспечения высокой прочности сцепления как с поверхностью, так и с последующими покрывными слоями. В системе поверхность – грунтовка – покрывной состав (эмаль) грунтовка выполняет роль «химического мостика».

Эмали (покрывные слои) – это пигментированные и наполненные лаки, предназначены для обеспечения защиты металла от коррозии совместно с грунтовками и придания объекту требуемого декоративного вида. Как правило, их наносят на предварительно загрунтованные поверхности.

В различных отраслях пищевой промышленности лакокрасочные композиции часто изготавливают на месте на основе таких связующих, как эпоксидные, кремнийорганические, полиуретановые, сополимерно-винилхлоридные смолы. В них добавляют пигменты и наполнители, а также вспомогательные материалы (пластификаторы, растворители, разбавители, отвердители). Все компоненты перемешивают, перетирают и фильтруют до получения готовых к употреблению составов.

Пигменты – это тонкоизмельченные цветные природные и синтетические неорганические оксиды, соли металлов, органические или металлические вещества (порошки), нерастворимые в дисперсных средах, воде и способные создавать с пленкообразующим покрытием защитное покрытие. Многие пигменты обладают высокими противокоррозионными свойствами. Они предназначены для получения окрашенных покрытий и обеспечивают твердость, снижают набухание пленки в воде.

Наполнители – это дисперсные неорганические природные или синтетические вещества, нерастворимые в растворителях, воде и дисперсионных средах. Они предназначены для повышения адгезии, модуля упругости, твердости, прочности, тепло-, огне-, кислото-, щелоче- и атмосферостойкости покрытий, снижения стоимости покрытия, придания композиции требуемой теплопроводности, снижения температурного коэффициента расширения покрытий до значений, характерных для металлов. Их добавляют до 25 % от количества вводимых пигментов.

Пластификаторы – это низколетучие растворители, изменяющие вязкость системы и повышающие эластичность, предназначены для облегчения условий пленкообразования, повышения стойкости к растрескиванию при цикле нагрев – охлаждение, регулирования таких физико-механических свойств, как хрупкость, увеличение удлинения, сопротивление удару, эластичность.

Растворители (разбавители) – это органические жидкости, однокомпонентные растворители или их смеси. Они предназначены для разведения лакокрасочных материалов до рабочей вязкости и улучшения их технологических свойств.

Растворители должны иметь хорошую растворяющую способность, оптимальную температуру кипения и минимальную токсичность.

Отвердители – это химические соединения, добавляемые в состав только определенных лакокрасочных материалов (эпоксидных, уретановых и др.) для их отверждения.

Износостойкие покрытия. Одним из необходимых условий при выборе материалов для покрытий является высокая износостойкость защитных покрытий.

Полимерные покрытия являются эффективным средством для повышения износостойкости. Долговечность покрытий зависит от плотности материалов, из которых они изготовлены, их адгезионной способности к подложке, трибометрических свойств, равномерности распределения в них модификаторов и наполнителей.

Большинство полимерных материалов характеризуется высокой износостойкостью. Использование тонких полимерных слоев в сочетании с теплоустойкостью металлического основания позволяет создавать надежно работающие износостойкие покрытия.

С повышением молекулярной массы и регулярности макромолекул в ряду полимеров одного типа износостойкость покрытий увеличивается. Свойства износостойких покрытий во многом определяются составом композиции, изменяя который можно регулировать износостойкие характеристики в широких пределах и

получать покрытия различного назначения как с низким, так и с высоким коэффициентом трения.

Чаще других полимеров для износостойких покрытий используются полиуретаны, пентапласт, политетрафторэтилен, полиамиды, эпоксидные композиции.

Хорошо противостоят абразивному износу, например, трубы, покрытые изнутри полиуретаном.

Покрытия на основе ненаполненных полиуретановых эластомеров по стойкости к абразивной эрозии превосходят ряд марок нержавеющей стали.

Одним из перспективных износостойких материалов является поливинилденфторид (ПВДФ). Он применяется как в качестве покрытий и футеровок элементов насосных агрегатов, так и для изготовления насосов для перекачивания агрессивных сред.

Одним из рациональных способов повышения износостойкости покрытий является модифицирование полимерных композиций неорганическими и минеральными наполнителями, например дисульфидом молибдена, тальком, аморфным бором, корундом, оксидом цинка, карбидом кремния и др.

Сжижению износа покрытий способствует наполнение полимерных композиций стекловолокном, графитом, цементом, асбестом, маршаллитом, повышающими прочность, теплостойкость и другие характеристики полимеров.

Перспективно использование полимерного износостойкого покрытия на основе эпоксидной смолы и шламов – отходов предприятий черной металлургии с содержанием общего железа более 60 %. Использование шламов расширяет сырьевую базу, удешевляет стоимость покрытия и повышает его физико-механические свойства в условиях воздействия коррозионно-эрозионных сред.

Раздел XI. ПРОБЛЕМЫ ВЫБОРА И ПРИМЕНЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Г л а в а 42

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ВЫБОРА МАТЕРИАЛОВ

У природы нет плохой погоды...». Перефразируя слова известной песни, можно сказать, что плохих материалов не бывает, а бывают плохие инженеры, применяющие не те материалы, которые следовало бы использовать в данных конкретных условиях эксплуатации. Следствием неправильного выбора матери-

лов является плохое качество конструкций, машин и оборудования. Нередко эти условия являются очень специфичными: низкие или высокие температуры, агрессивные химические среды, знакопеременные циклические нагружения, особые условия трения и др. Часто материалы работают в условиях одновременного воздействия перечисленных выше факторов. Поэтому при выборе материала в первую очередь требуется всестороннее рассмотреть условия его работы и ранжировать факторы, воздействующие на материал, по степени их влияния на надежность машины или механизма. Определяющие факторы должны быть учтены обязательно, менее определяющие – по возможности. Так, например, при выборе сталей и сплавов для газовых турбинных двигателей и сопел ракет, работающих в условиях воздействия активных газовых сред, следует рассматривать влияние на свойства материалов высоких температур, коррозионного растрескивания, питтинговой и щелевой коррозии, коррозии под напряжением, водородного охрупчивания, эрозии и общей коррозии. Однако обязательно следует учитывать влияние только первых шести факторов, а общую коррозию как менее важный фактор учитывают по возможности.

Следующим этапом выбора материала должен быть процесс определения комплекса необходимых свойств материала, обеспечивающих надежную и долговечную работу конструкций, машин и оборудования в заданных условиях эксплуатации. Так как конструкционные материалы характеризуются механическими, физико-химическими и технологическими свойствами, то рассматривать необходимо всю гамму свойств, особенно если в конструкции должны работать разные материалы.

К сожалению, часто комплекс требуемых свойств материала, оформленных в виде технических требований или технических условий к материалу, составляется не на основе точного анализа и моделирования условий работы, а на приблизительных качественных данных или на опыте предыдущей эксплуатации аналогичного или схожего изделия или конструкции. Однако более правильным является формирование технических требований к материалу на основании моделирования условий работы изделия в реальных условиях эксплуатации с использованием специальных стендов, на которых с помощью тензометрирования можно определять уровень локальных пиковых напряжений в изделии.

В том случае, когда не имеется возможности использовать стенд для измерения рабочего напряжения, возникающего в изделии при его эксплуатации, следует использовать расчетные методы.

На рис. 42.1 представлена взаимосвязь между свойствами материала, геометрией проектируемого изделия и производственными возможностями конкретного предприятия.



Рис. 42.1. Взаимосвязь между свойствами материала, геометрией проекта и характеристиками производства. Общая стоимость, масса и использование деталей в конструкциях определяются этими тремя проектными факторами

Рис. 42.2 представляет более детальную блок-схему, используемую при выборе материалов, например, в аэрокосмической сфере, где разработчик, в первую очередь, руководствуется характером применения и конфигурацией (формой) конструкции или сборки. Затем определяются внешние напряжения, действующие на конструкцию в процессе транспортировки, хранения и службы. Наконец, разрабатывается всесторонняя материальная база данных, включающая механические и антикоррозионные свойства, необходимые для оптимального срока службы транспортного средства при ожидаемых эксплуатационных режимах. Эти свойства включают:

- Временное сопротивление разрыву (предел прочности при растяжении).
- Условный предел текучести.
- Ударную вязкость.
- Твердость.
- Вязкость разрушения (трещиностойкость).
- Коррозионную стойкость и износостойкость.
- Плотность (этот фактор очень важен для воздушных, наземных и морских транспортных средств).

Как только эти начальные параметры определены и данные собраны, разработчик составляет список наиболее пригодных

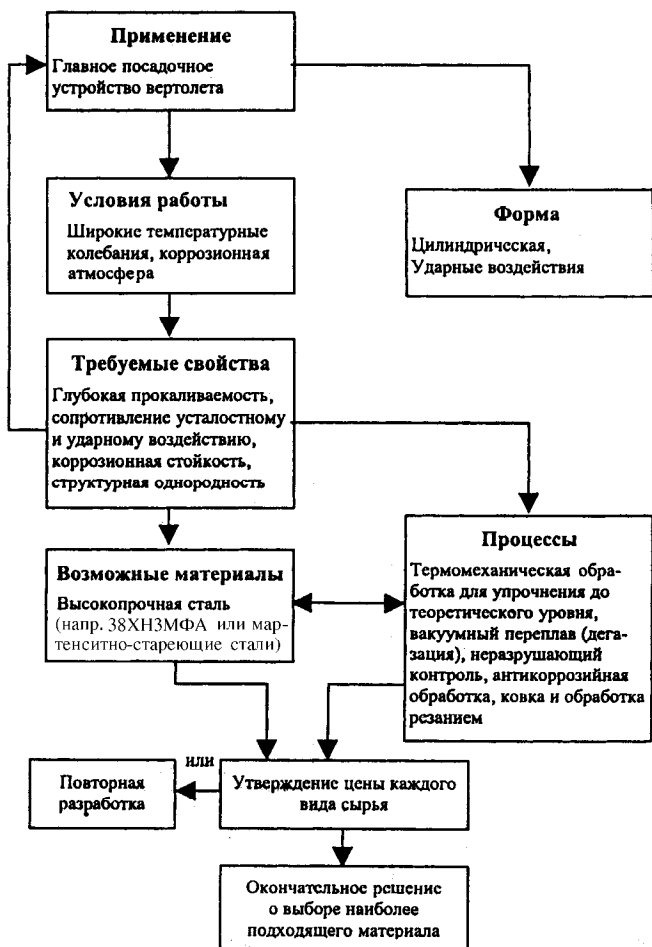


Рис. 42.2. Блок-схема процесса выбора материала

материалов, из которых выбирается наилучший материал для использования в конкретной конструкции. Этот список должен включать используемые способы производства и методы гарантии качества, осуществляемые при изготовлении каждого рассматриваемого материала, так как это оказывает существенное влияние на его свойства и стоимость конечного изделия. Например, в случае стальных конструкций технологический процесс может включать различные типы термомеханической обработки, чтобы обеспечить структурные требования для существенного увели-

чения прочности. В качестве примера можно привести два конкретных случая, требующих обеспечения очень высокой прочности, – главные механизмы шасси самолета и лопасти винта главного ротора вертолета.

Разработчик определяет наиболее подходящий материал для данного применения, основываясь также на стоимости рассматриваемых материалов.

Использование при выборе материалов, ранее хорошо зарекомендовавших себя в подобных конструкциях и изделиях из аналогичных материалов, вполне оправдано, но может привести, с одной стороны, к отказу от совершенствования конструкций и изделий, а с другой – к повторению уже сделанных ошибок.

Конструктор должен ясно представлять себе причины использования данного материала, возможности его замены, технологические особенности производства изделий из выбранного материала и методы контроля готовых изделий.

Однако для целого ряда изделий новой техники, особенно специального назначения, оказывается необходимым не выбирать материалы из существующих разработок, а разрабатывать принципиально новые материалы с более высоким комплексом свойств, ранее недостижимым у серийных материалов. В этом случае должен использоваться принципиально новый методологический подход к определению материалов для такой техники. Этот подход объединяется в систему исследований, испытаний, разработок термином “инжиниринг материалов” (рис. 42.3). Особенностью этого метода является совокупность материаловедческих, технологических и производственных аспектов, практическая реализация

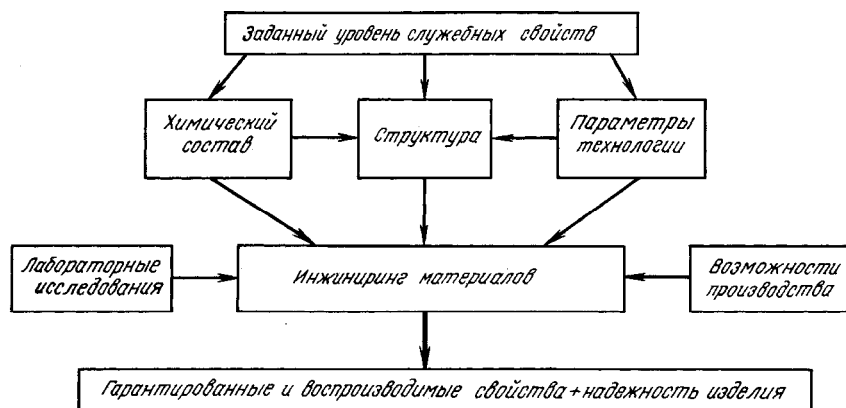


Рис. 42.3. Схема разработки новых материалов по системе “инжиниринг материалов”

которых гарантирует обеспечение требуемого уровня служебных свойств материала и его надежность. Для установления сложных взаимосвязей:

Химический состав → Технология → Структура → Свойства →
→ Надежность

в данном случае обязательно используются лабораторные исследования с применением моделирования условий эксплуатации изделия, а оптимизация многофакторных технологий проводится с учетом производственных возможностей и особенностей потенциальных изготовителей изделия. Практическая эффективность работы по этой схеме реализуется благодаря учету и максимальному использованию всех факторов, что позволяет получить надежные изделия с гарантированным и стабильным уровнем служебных свойств при минимальных производственных затратах.

Разработчик имеет две экономические альтернативы в процессе выбора материалов: материал, который имеет наименьшую стоимость из всех подходящих для решения данной задачи, или материал, чья стоимость выше, но который является более простым в производстве и обработке (и, таким образом, дешевым). Например, использование наклепанных стальных листов – пример, когда более дорогой материал обеспечивает пользователя наименее дорогим конечным продуктом. Это снижение стоимости следует из изменения требований к обработке материалов, а именно – устранения необходимости термообработки.

Десять вопросов, задаваемых при выборе материала и приведенных ниже, могут использоваться проектировщиком, чтобы определить наиболее эффективный материал для конкретного применения. При таком анализе каждый вопрос задается по отношению к определенным материалам и процессам. Список рассматриваемых материалов должен быть расширен, если ответ на хотя бы один из десяти вопросов неясен.

- Есть ли необходимость в использовании данного материала?
- Превосходят ли характеристики данного материала требуемые?
- Является ли использование данного материала экономически выгодным?
- Имеется ли другой материал, превосходящий данный?
- Может ли это быть сделано менее дорогостоящим методом?
- Может ли использоваться стандартный материал?
- С учетом требуемого количества может ли применяться менее дорогостоящий способ механической обработки?
- Требуется ли вложение большего чем обычно количества рабочей силы, средств и затрат?

- Возможно ли снижение стоимости без влияния на качество?
- Отказались бы Вы покупать данный материал на собственные деньги по причине высокой стоимости?

Окончательное решение о выборе материала должно быть основано на всех данных, собранных в ходе процесса принятия решения. И для военных и для гражданских проектов разработчики должны хорошо знать требования к прочности, вязкости разрушения, коррозионной стойкости и сопротивлению износу. Первичные факторы выбора материала, далее внесенные в список, должны учитываться в каждом случае, когда решение должно быть принято за или против выбора конкретного конструкционного материала.

- Функциональные требования и ограничения.
- Механические свойства.
- Конструктивное решение.
- Возможные альтернативные материалы.
- Технологичность.
- Коррозионная стойкость и сопротивление износу.
- Стабильность.
- Особые свойства.
- Стоимость.

42.1. ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ И СТАНДАРТЫ

В ходе проектирования инженер, ответственный за принятие окончательного решения о выборе материала, должен учитывать соответствующие технические требования к изделиям, данные спецификаций и стандартов и ссылаться на них. Особенно это относится к военным разработкам. Конструктор должен гарантировать соответствие изделия стандартам и должен убедиться, что используемые стандарты гарантируют удовлетворительную работу изделия.

Для всестороннего соблюдения функциональных требований к правильно изготовленному изделию конструктор должен учитывать технические данные как самого изделия, так и соответствующего материала. Технические условия на изделие определяют его конструктивное решение, материал, допуски, способы изготовления и другие требования к материалам и видам обработки. Разработчик должен связать эти требования непосредственно с механическими, физическими и химическими свойствами, которым должно соответствовать конечное изделие.

В основном поведение материала определяется дефектами структуры, т. е. отклонениями от правильного кристаллического строения, влияющими на последующие изменения в строении и

структуре материала под действием механических, термических, термомеханических, коррозионных и коррозионно-механических нагрузок. Благодаря знанию механизмов, определяющих свойства материалов, поведением их можно управлять.

Предпосылками к целенаправленному и научно-систематизированному приспособлению материалов к специфическому набору требований являются основополагающие физико-химические знания и набор необходимого научного оборудования. Это, например, рентгеноскопическая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия, электронно-лучевые микросонды и видимая спектроскопия, мессбауэр-спектроскопия, рентгеновское исследование микроструктуры и напряженного состояния.

Физико-химические свойства

Физические свойства определяют поведение материалов в тепловых, гравитационных, электромагнитных и радиационных полях. Из важных физических свойств можно выделить теплопроводность, плотность, коэффициент линейного расширения. Низкая теплопроводность уменьшает теплопритоки и придает материалу теплоизолирующие свойства, а высокая теплопроводность способствует снижению температурных градиентов в изделиях. Для летательных аппаратов большое значение имеет уменьшение массы конструкции, поэтому для них целесообразно использовать материалы с большой удельной прочностью, которая определяется отношением прочности материала к его плотности. В этом отношении более перспективными материалами являются алюминиевые, магниевые и титановые сплавы, а также композиционные материалы. Применение в соединениях деталей из различных материалов обуславливает необходимость учета их термических коэффициентов линейного расширения.

Под химическими свойствами понимают способность материалов вступать в химическое взаимодействие с другими веществами, сопротивляемость окислению, проникновению газов и химически активных веществ. Детали любого изделия должны быть совместимы с рабочей средой. Коррозия, коррозионная усталость, коррозия под напряжением, водородное охрупчивание и т. д. могут вызывать повреждения в металле и привести конструкцию к хрупкому разрушению. Для криогенных конструкций важное значение имеет влияние химического взаимодействия низкокипящих продуктов (жидкий кислород, водород и др.) со сплавами, из которых изготавливаются эти конструкции. Такие химически активные металлы, как титан и его сплавы, магниевые сплавы, алюминиевые сплавы при ударном нагружении, могут самопроизвольно загораться при контакте с жидким кислородом.

42.2. ДОЛГОВЕЧНОСТЬ КОНСТРУКЦИЙ И ВИДЫ ОТКАЗОВ

Наиболее часто встречающиеся виды отказов включают в себя коррозию, образование трещин и усталостное разрушение.

Коррозия – это разрушение материала при взаимодействии с окружающей средой. Материалом обычно является металл, и взаимодействие в большинстве случаев имеет электрохимическую природу. К наиболее важным видам коррозии относятся:

Коррозионное растрескивание и питтинговая коррозия. В нержавеющих сталях питтинг происходит в ограниченных областях, особенно в расщелинах. Питтинг и щелевая коррозия обычно наблюдаются в пассивных металлах, таких, как алюминий и алюминиевые сплавы, нержавеющие стали и сплавы на основе никеля.

Коррозия под напряжением. В этом процессе одновременное воздействие агрессивного коррозионного агента и непрерывного растягивающего напряжения способствуют развитию трещин в металле. Материалы, подверженные коррозии под напряжением, не деформируются до момента разрушения. Это хрупкое разрушение обычно происходит перпендикулярно действующим напряжениям.

Коррозия и эрозия. В этом процессе разрушение вызвано комбинацией коррозии и эрозии. *Эрозия* – постепенный унос материала с твердой поверхности из-за механического взаимодействия между поверхностью и жидкостями, газами, твердыми частицами или комбинацией этих сред. Коррозия и эрозия могут происходить в орудийных стволах, газовых турбинах двигателей и соплах ракет.

Коррозия металла под органическими покрытиями. Для оборудования наиболее важный тип этого отказа – блистеринг, или образование вздутий и пузырей на окрашенной или анодированной поверхности. При блистеринге на окрашенной поверхности в дальнейший процесс вовлекаются прилегающие области, в которых покрытие отделилось от металла. Влага скапливается в этих ограниченных областях, в результате чего может иметь место коррозия. Влага является основной причиной блистеринга окрашенных поверхностей и покрытий. Анодированные покрытия разрушаются при прохождении анодных реакций коррозии под их слоем. Нитевидная коррозия, которая проявляется в виде тонких нитей на поверхности, является внешней формой рассматриваемого коррозионного разрушения.

Два важных типа разрушения покрытий представляют *адгезивное* и *когезивное разрушение*. При адгезивном разрушении, которое имеет тенденцию развиваться в прочных покрытиях, нарушается их сцепление с материалом и покрытие отслаивается от

поверхности в виде пленки. Когезивное разрушение – явление, при котором покрытие только частично твердо прилегает к подложке. Когезивное разрушение происходит, когда материал покрытия имеет меньшую собственную прочность по сравнению с прочностью сцепления.

Микробиологическая коррозия. Этот тип отказа вызывается микроорганизмами, особенно бактериями и грибами. Бактерии, которые были недавно обнаружены с использованием различных средств наблюдения и исследования, активно влияют на коррозию алюминия. Грибки могут служить причиной коррозии органических покрытий, особенно на алкидной основе. Важно отметить, что наиболее серьезные коррозионные разрушения происходят под влиянием как внешних факторов (окружающая среда), так и механических нагрузок.

В табл. 42.1 сопоставлена коррозионная стойкость материалов, используемых в качестве болтовых стыковых соединений.

Т а б л и ц а 42.1

Коррозионностойкие материалы

Материал	Характеристики
Сталь с покрытием	Предел прочности при растяжении 550–860 МПа. Стойкость к атмосферной коррозии низкоуглеродистых, среднеуглеродистых и низколегированных сталей может быть повышена применением покрытий.
<i>Нержавеющие стали</i>	
Аустенитные	Предел прочности при растяжении 480–830 МПа. Аустенитные стали широко распространены и более коррозионностойки, чем 3 последующих вида. Немагнитны, не подвергаются термообработке, но подвергаются холодной обработке. Хорошие высоко- и низкотемпературные свойства. Так, сталь 12X18H10T (AISI 321) может быть использована при температуре до 700 °С
Ферритные	Предел прочности при растяжении 480 МПа. Не могут быть термообработаны, но подвергаются холодной обработке. Магнитные
Мартенситные	Предел прочности при растяжении 480–1240 МПа. Термообрабатываемые. Магнитные. Подвержены коррозии под напряжением при неправильной обработке
Дисперсионно-твердеющие	Предел прочности при растяжении 930 МПа. Термообрабатываемые. Более пластичны, чем мартенситные нержавеющие стали

Материал	Характеристики
<i>Сплавы на никелевой основе</i>	
Ni – Cu	Предел прочности при растяжении 480–550 МПа. Подвергается холодной обработке. Пример: монель
Ni – Cu – Al	Предел прочности при растяжении 900 МПа. Подвергаются холодной обработке и термообработке. Хорошие низкотемпературные свойства. Пример: К-монель
Титановые сплавы	Предел прочности при растяжении 930–1400 МПа. Хорошая коррозионная стойкость. Низкий коэффициент деформации. Имеют более низкую износостойкость по сравнению с другими коррозионностойкими материалами. Дорогостоящие. Пример: Ti – 6Al – 4V
Суперсплавы	Предел прочности при растяжении 1000–2000 МПа. Высокопрочные материалы с хорошими свойствами при высоких и низких температурах. Используются в первую очередь в аэрокосмической промышленности. Дорогостоящие. Некоторые материалы практически не подвержены влиянию морской среды и коррозионному растрескиванию. Особенно рекомендуются для криогенного применения
Цветные металлы	Многие цветные металлы обеспечивают выдающуюся коррозионную стойкость в условиях, когда обычные конструкционные материалы подвержены разрушению. Основной недостаток таких материалов состоит в недостаточности общей прочности, однако она может быть возмещена использованием крепежа большего размера или большего количества крепежа. Примеры: кремнистая бронза, с пределом прочности на растяжение 480–550 МПа; алюминий и его сплавы с пределом прочности на растяжение 90–400 МПа

В табл. 42.2 представлены различные типы сред, вызывающих растрескивание от коррозии под напряжением (SCC) некоторых материалов.

Проектировщики должны представлять методы, способные минимизировать влияние коррозии в процессе эксплуатации изделия. Подходы, предотвращающие коррозию, показаны на рис. 42.4–42.6.

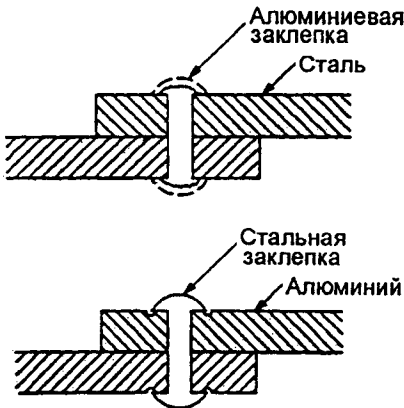
Пример гальванической (электрохимической) коррозии, которая возникает при контакте разных материалов, приведен на рис. 42.4. Рис. 42.5 показывает пример очевидной предохранительной техники использования изолирующих материалов (уплотнения, шайбы и прокладки) для предотвращения контакта разных

Таблица 42.2

**Среды, способные вызвать коррозионное растрескивание
под напряжением**

Материал	Среда
Алюминиевые сплавы	Растворы NaCl / H ₂ O ₂ Растворы NaCl Морская вода Воздух Водяной пар
Углеродистые стали	Растворы NaOH Растворы нитратов H ₂ SO ₄ / HNO ₃ Растворы HCN Расплавы Na/Pb сплавов
Медные сплавы	Растворы и пары аммиака Амины
Сплавы золота	Вода, водяной пар Растворы FeCl ₃
Свинец	Растворы уксусной кислоты и ее солей
Никель	Растворы ацетата свинца Ртуть
Нержавеющие стали	Сера Растворы хлоридов H ₂ S
Титановые сплавы	Растворы NaOH Красная дымящая азотная кислота Морская вода

материалов и последующей гальванической коррозии. Рис. 42.6



иллюстрирует использование сварки для предотвращения появления коррозионных трещин (раковин с повышенной концентрацией кислорода). Заваривание небольшого отверстия между элементами арматуры предотвращает этот вид коррозии, так как сварка эффективно предупреждает развитие разной концентрации кислорода в районе трещины.

Рис. 42.4. Пример гальванической коррозии

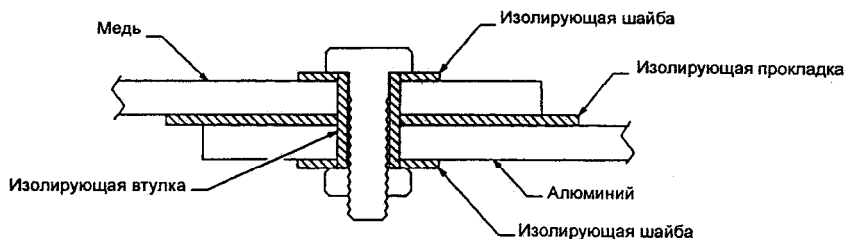


Рис. 42.5. Метод предотвращения гальванической коррозии между разнородными металлами

Условия работы конструкции необходимо учитывать при проектировании для предотвращения возникновения растрескивания от коррозии под напряжением (SCC) и водородной хрупкости. В коррозионностойких сталях коррозионно-механическое растрескивание является следствием неправильного сочетания сплавов, постоянного механического напряжения и высокой температуры окружающей среды.

Излом, характеризующий разрушение, может быть хрупким или вязким. Хрупкое разрушение происходит без заметной пластической деформации. Хрупкое разрушение характерно для крупных, толстостенных конструкций при больших нагрузках. Разрушение от коррозионного растрескивания может быть охарактеризовано как хрупкий излом, если деформация не наблюдается до момента разрушения.

Особенностью вязкого разрушения является то, что оно происходит при перегрузке под углом 45° к действующему напряжению. Разрушающийся металл при этом пластически деформируется до разрыва.

Усталость является одной из основных причин разрушения конструкций. Усталостное разрушение происходит при повторяющихся переменных нагрузках деталей. Усталостные диаграммы, называемые $(\sigma - N)$ -кривыми, используются проектировщиками,

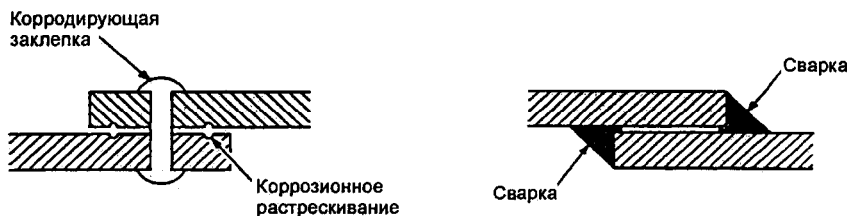


Рис. 42.6. Сварка как способ предотвращения коррозионного растрескивания

ТАБЛИЦА 42.3

Взаимосвязь вида разрушения и свойств материалов.
Закрашенный блок на пересечении линий свойств материала и видов разрушения указывает на влияние данного свойства материала на вид разрушения

Свойства материала	Предел прочности при растяжении	Предел текучести	Предел прочности при сжатии	Предел текучести при сжатии	Усталостные свойства	Пластичность	Ударная вязкость	Темпловодность	Модуль упругости	Коэффициент ползучести	Вязкость разрушения K_{Isc}	Вязкость разрушения при коррозии под напряжением K_{Isc}	Электрохимический потенциал	Твердость	Коэффициент температурного расширения
Вид разрушения															
Критическая текучесть															
Коробление															
Ползучесть															
Хрупкое разрушение															
Усталость малоцикловая															
Усталость многоцикловая															
Усталость контактная															
Фреттинг															
Коррозия															
Коррозионное растрескивание под напряжением															
Гальваническая коррозия															
Водородная хрупкость															
Износ															
Температурная усталость															
Коррозионная усталость															

чтобы предсказать поведение составляющих конструкции, подверженных переменным нагрузкам. На этих кривых приведена зависимость числа циклов перед разрушением N от номинальных нагрузок.

Важность определения свойств материалов для оценки поведения компонентов конструкции показана в табл. 42.3, которая обобщает некоторые из наиболее часто наблюдаемых в конструкционных материалах видов разрушений. Она также связывает виды разрушений со свойствами материалов, имеющими наибольшее влияние для оценки вероятности данного вида разрушения во время работы изделия.

Механические свойства

Основой выбора материалов для создания надежной и работоспособной техники являются их механические свойства, в первую очередь прочностные, которые характеризуют способность материалов сопротивляться деформации и разрушению под действием различного рода нагрузок, в разных средах и при различных температурных условиях.

Расчет конструкции на прочность производят по допустимым напряжениям $[\sigma]$, определяемым из условий прочности при статическом нагружении или долговечности при циклическом нагружении. При статическом нагружении допускаемое напряжение равно отношению предельного для данного материала напряжения к коэффициенту безопасности, т. е. к коэффициенту запаса прочности n . Для пластичных материалов за предельное напряжение принимают предел текучести, для хрупких – временное сопротивление:

$$[\sigma] = \sigma_T / n_T \quad \text{или} \quad [\sigma] = \sigma_B / n_B$$

Значение коэффициента запаса прочности зависит от многих факторов: разброса характеристик прочности; присутствия в материале дефектов, допускаемых техническими условиями; степени схематизации расчетной процедуры и т. д.

В России за допускаемое принимается минимальное напряжение, определяемое по пределу текучести или временному сопротивлению. Такая же методика принята во многих странах. Однако в некоторых странах, например в Чехии, Словакии, Германии, Польше, для определения допускаемых напряжений расчет ведется только по пределу текучести, а в Японии – только по временному сопротивлению.

Коэффициент запаса прочности может меняться в широких пределах в зависимости от условий работы оборудования и опыта работы с данным материалом.

По данным отечественной практики, рекомендуемые значения коэффициентов запаса для серийных материалов обычной техники составляют: $n_t = 1,5$ и $n_v = 2,4$.

Для сосудов и аппаратов, работающих под давлением, коэффициент запаса по пределу текучести находится в пределах от 1,5 до 1,65, а по временному сопротивлению – от 2,35 до 4.

Однако расчеты на прочность конструкций по номинальным напряжениям с учетом коэффициентов запаса не всегда гарантируют необходимый ресурс их работы. Это связано с тем, что назначаемые запасы прочности не учитывают ряда факторов, которые способствуют возникновению повреждений и разрушений несущих элементов конструкций и машин. К этим факторам относятся: присутствие в металле дефектов типа трещин, как исходных, так и возникающих в процессе эксплуатации; наличие микро- и макронеоднородностей металла по толщине, в зонах сварных швов и т. д.; появление локальных напряжений вследствие их концентрации, а также остаточных технологических напряжений; нестабильность эксплуатационного нагружения из-за статических и импульсных перегрузок, стационарных и нестационарных циклических нагрузок. Для учета этих факторов необходим переход от расчета по номинальным напряжениям к анализу локальных напряжений, возникающих в отдельных зонах изделия.

Для высокопрочных и среднечерных материалов расчет допустимых значений следует проводить на основе принципов механики разрушения с учетом максимальных размеров дефектов. Это связано с тем, что повышение прочности обычно сопровождается уменьшением пластичности и вязкости материала.

Конструктор должен оценить характеристики механики разрушения – неотделимую составляющую в процессе исследования механических свойств.

Важным элементом подхода механики разрушения является использование коэффициента вязкости разрушения при плоской деформации (K_{Ic}). Знание коэффициента вязкости разрушения при плоской деформации может помочь проектировщику при предварительном анализе поведения конкретной конструкции в случае начавшегося разрушения. Знание величины напряжения или интенсивности изменения напряжения, необходимых для роста трещины, так же, как определение скорости роста самой трещины, исключительно важно. K_{Ic} прямо связан с затратой энергии, необходимой для начала развития трещины. Другим важным свойством K_{Ic} является то, что его величина не зависит от формы и размеров образца – это свойство материала. При других оценках надежности металла (таких как ударная вязкость) результат зависит от геометрии образца. Для боль-

шинства конструкционных материалов K_{Ic} обратно пропорционален пределу текучести.

Пластичность характеризует способность материала к пластическому течению при превышении предела текучести, а вязкость – способность поглощать энергию внешних сил при разрушении.

У разных материалов соотношение пластичности и вязкости может очень сильно различаться. Например, алюминий имеет малую вязкость при высоком относительном удлинении. Наоборот, термообработанная (улучшенная) легированная сталь при сравнительно небольшом относительном удлинении может иметь высокую вязкость.

Пластичность и вязкость в конструкторские расчеты не входят и являются качественными показателями.

Пластичность показывает способность металла к перераспределению напряжений в зонах концентрации (пиков). Пластическая деформация как бы предохраняет металл от резких локальных перегрузок вблизи концентраторов напряжений. В машиностроении принято считать пластичность конструкционной стали удовлетворительной, если относительное удлинение металла $\delta_b \geq 15\%$.

Широко принятым критерием работоспособности металлических сплавов и сварных соединений, особенно используемых при низких температурах, является ударная вязкость, определенная на образцах с надрезом. При этом определенную сложность представляет выбор необходимого уровня ударной вязкости и вида образцов для ее оценки. В разных странах принят различный гарантированный уровень ударной вязкости. За рубежом сталь обычно допускается к эксплуатации, если ее ударная вязкость, определенная на образцах типа Шарпи размером $10 \times 10 \times 55$ мм с надрезом радиусом 0,25 мм, составляет $KCV \geq 30$ Дж/см².

Надежность конструкций, работающих в условиях многократного подъема и сброса давления, зависит от сопротивления материалов усталостному разрушению. Поэтому для таких изделий проводятся имитирующие циклические испытания стандартных образцов либо циклические стендовые испытания. База испытаний выбирается в зависимости от условий эксплуатации оборудования.

Металл установок или изделий, подвергаемых многократному нагреву или захлаживанию, испытывается на сопротивление термической усталости.

В случае длительного нагружения конструкций при высоких температурах производятся испытания ползучести и длительной прочности материала.

При циклическом или длительном статическом нагружении номинальные эксплуатационные напряжения выбираются с введением коэффициентов запаса n_d и n_n по пределам длительной прочности и ползучести. Коэффициенты n_d и n_n обычно имеют значения в пределах 2,0–3,5.

Выбор материалов с особыми механическими и физическими свойствами

Выбор из серий возможных материалов может быть более эффективным при внимательном рассмотрении особых механических и физических свойств. Для военной и гражданской аэрокосмической техники необходимыми свойствами конструкционных материалов являются: малая плотность, износостойкость, высокий предел текучести или пропорциональности, высокий модуль упругости и особые характеристики теплового расширения, особенно в отношении соединений *металл – стекло*.

Таким образом, конструкторы военных и гражданских аэрокосмических устройств обычно заинтересованы в выборе легких материалов с высокими характеристиками удельной прочности и удельной жесткости. Сравнение различных материалов на базе отношения модуля упругости к плотности и предела текучести к плотности приведено на рис. 42.7.

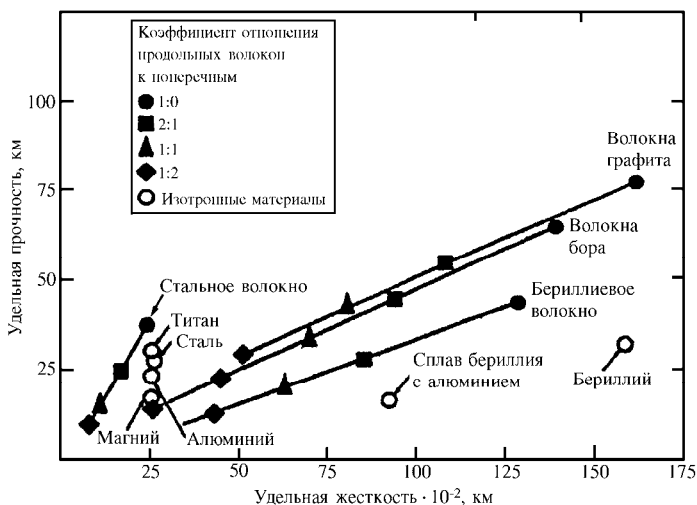


Рис. 42.7. Отношение предела текучести к плотности и модуля упругости к плотности для различных материалов

Одной из основных целей развития новых композитных структур для аэрокосмических конструкций является оптимизация весовых характеристик. Активное применение современных композитов в авиационных конструкциях привело к существенному снижению их массы, особенно в военных самолетах. Например, использование борэпоксидного композита вместо алюминия в горизонтальном стабилизаторе самолета F-14 привело к снижению массы стабилизатора на 26 %.

42.3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При выборе материалов конструктор обязан учитывать не только механические, физические и химические, но и технологические свойства, а также возможности производства, где предполагается изготавливать проектируемое изделие.

Технологичность и механические свойства материала обычно находятся в обратной зависимости. Одним из примеров является зависимость между содержанием элементов в сплаве, прочностью и свариваемостью стали. По мере увеличения содержания углерода и легирующих элементов свариваемость и обрабатываемость уменьшаются.

Технологические свойства (литейные свойства у литейных сплавов, обрабатываемость давлением у деформируемых сплавов, обрабатываемость резанием, свариваемость) весьма важны и могут быть решающими при выборе материала для изготовления высококачественных изделий в производственных условиях. Например, нельзя изготовить литьем тонкостенные протяженные детали из сплава с низкой жидкотекучестью и плохой заполняемостью. Нельзя также изготавливать сварные конструкции из сталей с высоким содержанием углерода (высоким углеродным эквивалентом), так как в зоне сварного шва всегда будут образовываться сварочные трещины. Все это надо предвидеть и соответственно учитывать при выборе материала для конкретного изделия.

При рассмотрении обрабатываемости материалов следует исходить из условий серийности изготавливаемого изделия и необходимости применения смягчающей термической обработки. Так, при изготовлении изделий крупносерийного или массового производства следует ориентироваться на их мехобработку с использованием станков с ЧПУ и обрабатывающих центров. В этом случае твердость обрабатываемых деталей должна быть невысокой (до 250 НВ). Для обеспечения низкой твердости для этих деталей может применяться предварительная термообработка – отжиг, нормализация, высокий отпуск.

Оценка свариваемости конструкционных материалов должна включать в себя анализ уровня механических свойств сварного соединения и основного металла, определение склонности к образованию дефектов, прежде всего трещин в металле шва и зоне термического влияния, определение чувствительности сварного соединения к концентраторам напряжений и склонности к хрупкому разрушению. Для получения бездефектных равнопрочных сварных соединений, обладающих высоким сопротивлением хрупкому разрушению, необходима разработка специальной системы легирования сварного шва.

Приняты следующие термины, характеризующие свариваемость металлов: хорошая, удовлетворительная, ограниченная, неудовлетворительная. *Хорошая свариваемость* характерна для металлических материалов, не имеющих ограничений в проведении процесса сварки при температуре окружающей среды по массе и сложности конструкций. Такие материалы не требуют предварительного подогрева. При *удовлетворительной свариваемости* сварка на морозе не допускается и должна производиться при комнатной температуре. В сварных элементах должны отсутствовать жесткие стыки; для сложных узлов необходим предварительный сопутствующий подогрев; после сварки при большом объеме наплавленного металла необходим отпуск; при вваривании вкладышей рекомендуется проводить промежуточную термическую обработку. *Ограниченная свариваемость* подразумевает возможность сварки небольших деталей простой формы с подогревом до 300–400 °С и проведением отпуска после сварки; в случае жестких контуров температура подогрева должна быть увеличена до 600 °С. *Неудовлетворительная свариваемость* характерна для материалов, нуждающихся в отжиге перед сваркой; даже при сварке простых узлов их необходимо подогревать до температур более 450 °С с обязательным проведением высокого отпуска после сварки.

Выбранные материалы и технологии изготовления из них изделий обязательно должны быть привязаны к возможностям конкретного производства. Нельзя рекомендовать для изготовления изделия хотя и эффективную, но экзотическую технологию, особенно, если она не отработана и не освоена в производстве. Например, не следует ориентироваться на лазерную термообработку изделий массового производства, так как это окажется технически невыполнимым, а следует выбрать один из видов химико-термической обработки, который существует на предприятии – изготовителе изделий.

Важный этап выбора материала – оценка его стоимости и дефицитности. Выбранный материал должен быть по возможности

дешевым с учетом всех затрат, включающих как стоимость самого материала, так и стоимость изготовления из него деталей, а также эксплуатационную стойкость. Необходимо учитывать также наличие дефицитных составляющих материала. Например, в последние годы такие металлы, как вольфрам, кобальт, никель, являются дефицитными и их использование в качестве легирующих добавок в сталях должно быть ограничено. Однако в тех случаях, когда без них нельзя обеспечить необходимые служебные свойства, их применение оправдано (быстрорежущие стали, жаропрочные стали и сплавы).

Таким образом, основой при выборе материалов являются назначение и условия работы изделия или конструкции. При этом конструктор опирается на опыт изготовления и эксплуатации изделий и конструкций данного профиля, уровень технологии производства и контроля, а также учитывает экономические соображения. При выборе материалов большую роль могут сыграть результаты стендовых и натурных испытаний изделий.

Конструктор должен ясно представлять себе причины использования данного материала, возможности его замены, технологические особенности производства изделий из выбранного материала и методы контроля готовых изделий.

Конструктивное решение является важным фактором при выборе материала, так как оно существенно влияет на эксплуатационные свойства изделий. Вероятность, например, отказа конструкции из-за коррозии зависит от формы конструкции. Поэтому конструкторы разрабатывают конструкции, имеющие закругленные грани вместо острых, которые трудно защитить от износа и коррозии.

Выбор более прочного материала может показаться вначале более простым решением, однако здесь следует учесть, что более высокая прочность означает также более высокое сопротивление пластическим деформациям. Способность материала благодаря пластическим деформациям снижать пик напряжений, возникающих вследствие концентрации напряжений в надрезе, обусловленной изготовлением или неоднородностью материала, является существенным фактором надежности. Так, вязкий, деформирующийся материал под действием высокого пика напряжений в основании надреза благодаря текучести может уменьшить напряжения и образовать безопасную зону вокруг надреза.

Высокопрочный материал обладает этой способностью снижения напряжений лишь в незначительной мере или вообще ее не имеет. Дефекты в объеме материала, как, например, надрезы, вызванные неточностью обработки, или небольшие трещины, образуют затем в основании надреза высокую концентрацию

напряжений, которая может уменьшаться только путем распространения трещины в материале (рис. 42.8).

Часто для выполнения различных требований применяются составные детали. Примером является выпускной клапан двигателя легкового автомобиля, у которого стержень состоит из стали, подвергнутой улучшению, а тарелка – из высокотемпературного сплава. Стержень и тарелка соединены сваркой трением (рис. 42.9).

Очень большая сложность возникает со стороны требований как к параметрам, так и к свойствам, когда возможны изменения или только параметров, или только свойств. Это можно показать на простом примере. Если на валу увеличивается передаточный крутящий момент, то обычным следствием было бы также увеличение размеров, т. е. диаметра вала, для того чтобы сохранять прежнюю скорость при его вращении. Точно так же при тех же параметрах вала более высокий крутящий момент может приниматься в расчет тогда, когда выбирается материал с более высокой прочностью. Однако увеличение размеров или прочности поразному влияет на другие параметры. Увеличение диаметра вала влечет за собой рост движущейся массы, и при неравномерности и изменении нагружения это способствует возникновению более высоких динамических нагрузок. Остальная конструкция машины должна быть согласована с изменившимися параметрами, что служит основанием для расчета других компонентов.

Рассмотрение соответствия между наборами требований и свойств должно завершаться изучением образующихся областей рассеяния. Обычно материал выдерживает нагрузки тогда, когда его прочность выше напряжений, возникающих вследствие его нагружения. Однако следует принимать во внимание, что в технических материалах может иметь место рассеяние прочностных

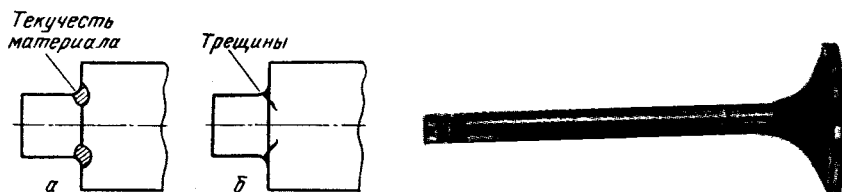


Рис. 42.8. Уменьшение пика напряжений в переходе поперечного сечения вследствие пластического течения материала (а) и превышение прочности на отрыв (когезивной прочности) из-за несниженного пика напряжений в хрупком материале (б)

Рис. 42.9. Выпускной клапан двигателя легкового автомобиля. Стержень из улучшенной стали и головка из высокотемпературного сплава соединены сваркой трением

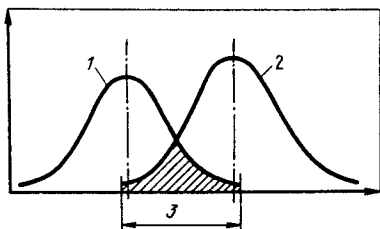


Рис. 42.10. Рассеяние локальных пиков напряжения в объеме материала и рассеяние прочностных свойств:

1 — распределение напряжений; 2 — распределение прочности; 3 — зона отказа

характеристик, обусловленное колебаниями параметров структуры и строения. При расчетном определении напряжений вследствие колебаний в технологии также создается определенное рассеяние. При слишком тесном сближении значений напряжений и прочности возможно пересечение зон рассеяния, и в этой возникающей таким образом опасной зоне возможен отказ материала (рис. 42.10).

Это наблюдение наглядно демонстрирует, с одной стороны, как важна для оптимального расчета конструкционных деталей и компонентов однородность структуры изготовленного материала, а с другой — как важно совершенство способов расчета и определения фактических напряжений.

Правильный расчет материала нужно проводить не только на основании суммы различных показателей. Необходимы данные о состоянии материала, обусловленном процессами в структуре, т. е. реакциями в объеме материала на воздействие внешних нагрузок. Следует знать, где находятся границы и возможности разброса свойств материала и как, с другой стороны, с помощью технологии изготовления конструкционных деталей можно привести их в соответствие с возможностями материала.

Стабильность относится, прежде всего, к температурным эффектам, включая изменения температуры для материалов, используемых в течение длительных промежутков времени. Стабильность материала также может зависеть от воздействия ряда других внешних факторов: излучения, радиации, химикатов, микроорганизмов.

Г л а в а 43

ПРИМЕРЫ ВЫБОРА МАТЕРИАЛОВ

43.1. ЛИТЫЕ СТАЛИ ДЛЯ ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ ТЕХНИКИ, РАБОТАЮЩЕЙ В УСЛОВИЯХ СЕВЕРА И СИБИРИ

Анализ отказов запасных частей к карьерным экскаваторам показывает, что основной поток отказов по износу падает на детали из литых сталей, которые наиболее часто подвергаются контакту с горными породами.

Неудовлетворительная стойкость литых деталей при низких температурах приводит к простоям техники и большим экономическим потерям. Так масса зуба экскаватора ЭКГ-10 составляет 0,3 % от массы всей машины, а затраты на их приобретение – 25–30 % годовой стоимости запасных частей к этой машине.

По данным ИФТПС ЯФ СО РАН, при сроке списания 10 лет фактический срок службы узлов экскаватора ЭКГ-8И составляет: для траков 2 года; для ковша 1,5 года. В зависимости от категории грунта и климатических условий стойкость зубьев ковша колеблется от 3 суток до 6 месяцев.

Для повышения хладостойкости отливок необходимо использовать такие технологии производства стали, которые будут способствовать:

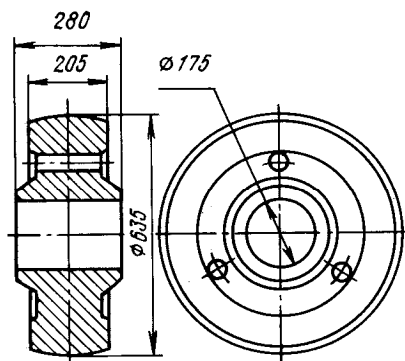
- созданию равномерной мелкозернистой структуры, предотвращающей образование пиков локальных напряжений;
- уменьшению количества и размеров неметаллических включений (НВ) и их глобуляризации;
- сведению к минимуму количества вредных примесей, способных образовывать сегрегации на структурных неоднородностях.

Решения этих общих задач могут иметь некоторые особенности, связанные с технологическими и эксплуатационными требованиями конкретных изделий.

Выбору марки стали, обеспечивающей надежную работу изделия, должно предшествовать выявление реальных технических требований к стали.

Литейная сталь для катков мощных экскаваторов

Одним из часто выходящих из строя узлов ходового оборудования японских карьерных экскаваторов 201М и 204М, работающих



на разрезе "Нерюнгринский" ПО "Якутуголь", являются опорные катки (рис. 43.1). Экскаваторы работают в суровых климатических условиях с резким перепадом температур окружающей среды – от +30 °С в летний период до –57 °С в зимний. Анализ эксплуатации опорных катков показывает, что они

Рис. 43.1. Опорные катки экскаваторов 201М и 204М

могут иметь следующие повреждения: трещины и сколы по ободу колеса; абразивный износ бегущей поверхности; раскатка (выдавливание) металла с опорной поверхности на боковые поверхности обода. Абразивный износ не имеет определяющего значения при выходе опорных катков из строя, так как катки непосредственно с грунтом не контактируют и имеют достаточный запас по диаметру. Срок службы катка до момента, когда его диаметр становится меньше допустимого, значительно сокращается, если из-за недостаточной прочности стали одновременно с абразивным износом происходит раскатка рабочей поверхности катка. Но быстрее всего выходят из строя опорные катки в том случае, когда на их поверхности образуются трещины и затем сколы. Особенно интенсивно это происходит при понижении температуры.

Расчетный срок службы опорных катков в 5 раз меньше срока службы экскаватора, т. е. еще на стадии конструирования предусматривалась их неоднократная замена. Кроме того, из-за неблагоприятных условий эксплуатации катки работают меньше расчетного времени. Все это обуславливает необходимость иметь достаточный запас опорных катков для замены выходящих из строя.

Для определения причин разрушения опорных катков и требований к стальному литью провели расчет напряженного состояния опорного катка. С этой целью использовали программу для решения задач механики упругих деформируемых систем методом конечных элементов. С помощью этой программы можно рассчитывать упругие системы на все виды воздействия: силовое, температурное, осадку опор, предварительное напряжение. Напряженное состояние катка рассчитывали в осевом сечении, перпендикулярном диаметральной плоскости. Исследуемое сечение разбивали на плоские треугольные элементы. Исследовали следующие схемы нагружения: нагружение катка вдоль оси и смещение нагрузки к его краю.

Последний случай может возникнуть из-за недостаточной жесткости нижней рамы экскаватора или при перекосе трака. Это подтверждается тем, что сколы возникают в подавляющем большинстве случаев с внутренней стороны катков, тогда как при исключительно осевом нагружении разрушения с внутренней и внешней сторон равновероятны. На рис. 43.2 показана качественная картина нормальных напряжений, действующих вдоль осей x и y при различных схемах нагружения. Видно, что наибольшие растягивающие напряжения в поверхностном слое возникают при наибольшем смещении нагрузки к краю катка (рис. 43.2, d , e). Очевидно, именно эти напряжения приводят к сколам.

Однако, чтобы сформулировать требования к стали, необходимо знать численные значения напряжений, действующих в изде-

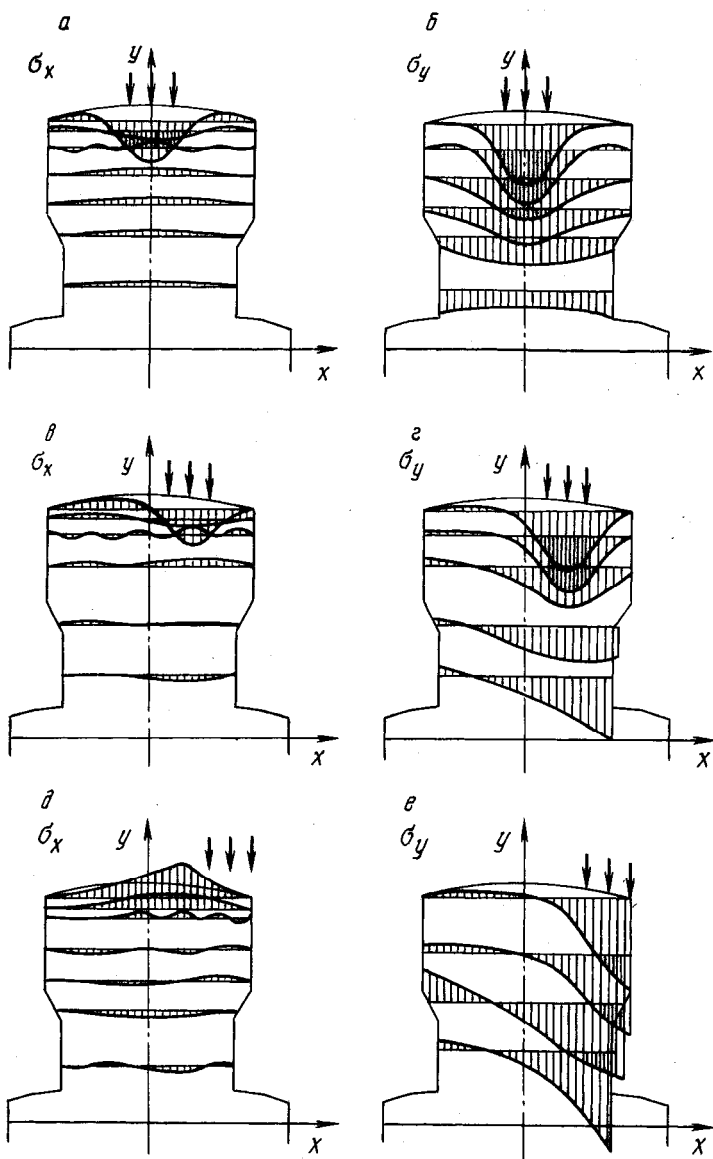
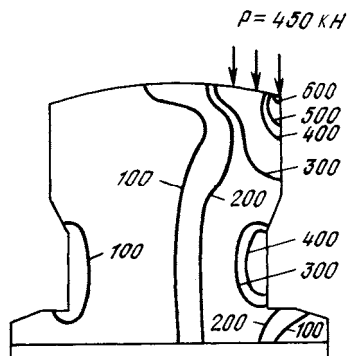


Рис. 43.2. Нормальные напряжения, действующие в катке при различных схемах нагружения:

a, *б* – нагрузка вдоль оси; *в*, *г* – смещение нагрузки к краю катка; *д*, *е* – действие нагрузки на край катка

Рис. 43.3. Линии эквивалентных напряжений (числа на кривых – в МПа), действующих в катке



Для этого был проведен расчет эквивалентных напряжений по третьей теории прочности для случая, когда масса экскаватора распределена на все 16 катков равномерно (по 45 т на каток), а нагрузка приложена к краю катка. Распределение возникающих в этом случае напряжений показано на рис. 43.3, из которого видно, что в отдельных зонах катка напряжения могут достигать 600 МПа. Следовательно, предел текучести используемой стали с учетом коэффициента запаса прочности ($n = 1,5$) должен составлять $\sigma_{0,2} \geq 600 \cdot 1,5 = 900$ МПа. В противном случае могут появиться области, подверженные пластическим деформациям, и разрушение катка произойдет из-за малоциклового усталости. Практический опыт показывает, что для обеспечения живучести изделий при таком значении прочности литой стали ее пластические характеристики должны составлять: $\delta \geq 10\%$, $\psi \geq 20\%$. Учитывая, что опорные катки работают при низких температурах, необходимо обеспечить ударную вязкость $KCV^{-70} \geq 20$ Дж/см², или $KCU^{-70} \geq 40$ Дж/см².

В соответствии с проведенным анализом свойств обычно применяемых литейных сталей было установлено, что они не отвечают указанным выше требованиям, поэтому было принято решение о разработке новой стали, обеспечивающей заданные механические свойства.

Состав хладостойкой стали повышенной прочности разрабатывали методом планирования эксперимента. Было исследовано влияние легирующего комплекса, содержащего С, Ni, Cu, Cr, Mn, при постоянном содержании V, Al, Mo, Si и Ca на механические свойства стали. В качестве параметров оптимизации были приняты временное сопротивление при комнатной температуре, ударная вязкость и вязкость разрушения при температуре эксплуатации, а в качестве оптимизируемых факторов – концентрации пяти компонентов сплава. Поскольку выбранный легирующий комплекс включал 11 элементов, для повышения точности расчетов и сокращения числа опытов содержание Si, V, Mo, Al и Ca поддерживали на постоянном уровне, традиционном для сталей такого типа. Предельные концентрации остальных легирующих элементов были установлены на основе всестороннего анализа опыта

эксплуатации среднелегированных хладостойких литейных сталей высокой прочности. При изучении влияния углерода на свойства стали его концентрацию изменяли на трех уровнях (0,15, 0,25 и 0,35 %), а концентрации остальных элементов – на двух уровнях (Mn – 0,5 и 1,5 %, Cr – 1,0 и 2,2 %, Ni – 2 и 5 %, Cu – 0,3 и 0,8 %). В связи с тем что температура отпуска существенно влияет на механические свойства стали, в матрицу планирования был введен еще один фактор – температура отпуска.

Полный факторный план для выбранных семи факторов включает достаточно большое число опытов – 192. Для построения матрицы планирования постулировали математическую модель, включающую наиболее вероятные двойные взаимодействия исследуемых факторов. В соответствии с принятой моделью с помощью ЭВМ по программе "Синтез квази-D-оптимального плана" был построен план из 25 опытов.

По результатам механических испытаний и значениям вязкости разрушений при -70°C были построены уравнения регрессии.

Полученные модели, связывающие состав стали и ее свойства, были положены в основу оптимизации, которую проводили с учетом обеспечения наилучших механических свойств при содержании легирующих элементов в выбранных пределах. При этом решались задачи оптимизации различной постановки.

1. Найти состав стали с максимальным значением временного сопротивления σ_b при ограничениях на ударную вязкость $KCU^{-70} \geq 50 \text{ Дж/см}^2$.

2. Определить состав стали с максимальной ударной вязкостью $KCU^{-70} \rightarrow \max$ при ограничениях на временное сопротивление $\sigma_b \geq 1100 \text{ МПа}$.

3. Найти состав стали с максимальным значением вязкости разрушения при температуре -70°C . Эту задачу решали при различных граничных условиях:

$$K_{Ic}^{-70} \rightarrow \max \text{ при } \sigma_b \geq 1100 \text{ МПа};$$

$$K_{Ic}^{-70} \rightarrow \max \text{ при } \sigma_b \geq 1000 \text{ МПа};$$

$$K_{Ic}^{-70} \rightarrow \max \text{ при } \sigma_b \geq 1100 \text{ МПа и } KCU^{-70} \geq 40 \text{ Дж/см}^2;$$

$$K_{Ic}^{-70} \rightarrow \max \text{ при } \sigma_b \geq 1000 \text{ МПа и } KCU^{-70} \geq 40 \text{ Дж/см}^2.$$

Ограничения при оптимизации по K_{Ic} , KCU исключают чисто хрупкие материалы. Остаются только те материалы, которые сохраняют запас пластичности при минимальной температуре эксплуатации.

Решение задач оптимизации и результаты опытной проверки механических свойств сталей полученных составов представлены в табл. 43.1. Помимо приведенных в таблице легирующих добавок эти стали в среднем содержат 0,40 % Mo; 0,45 % Si; 0,13 % V и 0,035 % Al.

Т а б л и ц а 43.1

Опытные данные проверки механических свойств сталей

Содержание элементов, %					$\sigma_{\text{в}}$, МПа	КСУ ⁻⁷⁰ Дж/см ²	K_{Ic}^{-70} , МПа · м ^{1/2}
С	Mn	Cr	Ni	Cu			
0,22 – 0,27	0,5 – 0,8	2,1 – 2,4	4,1 – 4,5	0,8 – 0,9	1100	46	99
0,24	0,6	2,2	4,2	0,9	1000	50	94
0,14 – 0,18	0,5 – 0,8	1,8 – 2,2	3,0 – 3,6	0,7 – 0,8	900	50	95
0,15	0,5	2,1	3,2	0,8	880	60	89
0,28 – 0,35	0,5 – 0,8	2,0 – 2,2	3,6 – 4,0	0,6 – 0,8	1150	43	113
0,30	0,5	2,1	4,0	0,7	1080	41	109

Пр и м е ч а н и я. 1. В числителе расчетные данные, в знаменателе – экспериментальные.
2. Температура отпуска 670 °С.

Стали всех указанных химических составов могут быть использованы для изготовления таких высокопрочных литых деталей, как опорные катки карьерных экскаваторов. Наиболее высокий уровень прочности в сочетании с трещиностойкостью имеет сталь третьего состава 30Х2Н4МДФЛ, которая рекомендована для изготовления опытной партии катков. Результаты натурных испытаний опытной партии катков подтвердили целесообразность использования разработанной литой стали, предназначенной для изготовления высоконагруженных деталей техники, работающей в зонах низких климатических температур.

Литейная износостойкая сталь для зубьев ковшей экскаваторов

На различные процессы горного производства физико-механические свойства горных пород влияют неодинаково.

Классификация пород и минералов по абразивности приведена в табл. 43.2.

Для работы в особо тяжелых условиях копания с элементами ударно-абразивного износа наиболее широкое применение нашла классическая сталь Гадфильда – 110Г13Л. Основное достоинство стали Гадфильда – ее высокая износостойкость при приложении больших истирающих давлений. Для обеспечения пластичности и вязкости сталь подвергают аустенитизации при 1050–1100 °С с фиксацией структуры в воде. Исследования по определению сопротивления хрупкому разрушению деталей из стали 110Г13Л показали, что если в структуре стали 110Г13Л наблюдаются

Классификация пород и минералов по абразивности

Класс абразивности	Характеристика породы по абразивности	Показатель абразивности, мг/т	Характеристика породы, входящей в данный класс
I	Весьма малоабразивные	Менее 5	Известняки и мраморы, мягкие сульфиды без кварца (галенит, сфалерит, пирротин), апатит, каменная соль, глинистые сланцы
II	Малоабразивные	5–10	Сульфидные и баритосульфидные руды, аргиллиты, мягкие сланцы (углистые, глинистые, хлоритоаспидные)
III	Ниже средней абразивности	10–18	Джеспилиты, роговики (рудные и нерудные), кварцевосульфидные руды, магматические тонкозернистые породы, кварцевые и аркозовые тонкозернистые песчаники, железные руды, окремненные известняки
IV	Среднеабразивные	18–30	Кварцевые и аркозовые мелкозернистые песчаники, диабазы, крупнозернистый пирит, арсенопирит, жильный кварц, кварцевосульфидные руды, магматические мелкозернистые породы, окварцованные известняки
V	Выше средней абразивности	30–45	Кварцевые и аркозовые средне- и крупнозернистые песчаники, плагиогранит, ийолит-уртиты, мелкозернистые граниты и диориты, порфириты, греилены, лампрофиты, габбро, гнейсы, скарны (рудные и нерудные), перелиты, листовиты
VI	Повышенной абразивности	45–65	Граниты, диориты, гранодиариты, граносиениты, порфириты, нефелиновые сиениты, кератофиры, пироксениты, монцениты, амфиболиты, кварцевые и окварцованные сланцы, гнейсы
VI	Высокоабразивные	65–90	Порфириты, диориты, граниты, гранитоидные нефелиновые сиениты
VII	В высшей степени абразивные	Более 90	Корундосодержащие породы

избыточные карбиды, а также карбофосфидная эвтектика, то разрушение всегда проходит по межкристаллитному механизму.

Анализ опыта эксплуатации показывает, что наибольшая доля причин отказов приходится на износ и хрупкое разрушение, кроме того, сталь Гадфильда является экологически опасной при производстве и ремонте сваркой. Твердость ненаклепанной стали 110Г13Л составляет 170–230 НВ.

Согласно литературным данным, методом наклепа можно повысить поверхностную твердость стали 110Г13Л до НВ 450. Однако анализ опыта эксплуатации зубьев и траков, изготовленных из стали Гадфильда, показывает, что давлений, возникающих в процессе работы, недостаточно для эффективного упрочнения стали, либо толщина наклепанного слоя настолько мала, что он легко продавливается абразивными частицами.

Исходя из вышеперечисленного, учитывая современные тенденции и необходимость обеспечения должного уровня прокаливаемости и хладостойкости, для работы в различных горных породах можно рекомендовать среднелегированные стали, представленные в табл. 43.3.

Механические свойства сталей после закалки с 890–920 °С с охлаждением в масле и низкого отпуска (а) и высокого отпуска (б) приведены в табл. 43.4.

Кроме того, представляется целесообразным при изготовлении зубьев на первом этапе производить закалку с высоким отпуском, а для повышения износостойкости режущую часть зуба дополнительно закалывать газопламенной закалкой, что позволит

Т а б л и ц а 43.3

**Химический состав износостойких литейных сталей
для горнодобывающей техники**

Содержание элементов, %	Породы		
	малоабразивные		высокоабразивные
C	0,30–0,35		0,38–0,45
Si	0,30–0,50		0,40–0,50
Mn	0,80–1,20		0,80–1,20
Cr	0,95–1,40		2,0–2,50
Ni	0,80–1,10		1,30–1,60
Mo	0,20–0,30		0,20–0,30
V	0,10–0,15		0,10–0,15
Al	0,03–0,06		0,03–0,06
S	менее 0,020		менее 0,020
P	менее 0,015		менее 0,015

Таблица 43.4

**Механические свойства после закалки и низкого отпуска (а)
и высокого отпуска (б)**

Свойства	Породы			
	малоабразивные		высокоабразивные	
	а	б	а	б
σ_B , МПа	1650	1000	1770	960
$\sigma_{0,2}$, МПа	1450	900	1590	860
δ , %	8	19	6	20
ψ , %	25	70	12	62
KCV ⁺²⁰ , Дж/см ²	45	—	35	—
KCV ⁻⁴⁰ , Дж/см ²	15	200	10	147
HB	520	—	600	280
HB	496–535	—	564–619	—

в силовой части зуба иметь вязкую сердцевину, практически исключающую вероятность хрупкого разрушения. Примерная схема обработки зуба представлена на рис. 43.4.

Такой подход к выбору режима термической обработки, прочностных и пластических характеристик позволит повысить в 1,5–2 раза эксплуатационную стойкость отливки зуба ковша экскаватора.

**43.2. МЕТАСТАБИЛЬНАЯ АУСТЕНИТНАЯ СТАЛЬ
ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ БАКОВ, РАБОТАЮЩИХ
НА СЖИЖЕННЫХ ГАЗАХ**

Стабильные аустенитные стали на Cr–Ni основе не меняют свой фазовый состав в процессе низкотемпературной деформации, обеспечивая достаточно высокие значения относительного удлинения и ударной вязкости вплоть до температуры жидкого гелия. Однако они обладают низкими значениями предела текучести при комнатной температуре. Поэтому для тех конструкций, металл которых не требует стабильной структуры, размеров и магнитной проницаемости в процессе эксплуатации, применение таких



Рис. 43.4. Схема термической обработки зуба

высоколегированных и дорогих сталей нецелесообразно. Вместе с тем известно, что ряд метастабильных аустенитных сталей может иметь не только более высокие значения предела текучести, но и лучший комплекс всех механических свойств, чем стабильные, за счет фазового наклепа и эффекта "бегущей шейки". Существует целый ряд деталей и узлов, работающих при криогенных температурах, от которых требуется высокая удельная прочность $\sigma_{0,2}/\gamma$ (где γ – плотность материала), но требования к структуре менее существенны. К ним относятся, например, емкости для транспортировки криогенных жидкостей, перспективные проекты топливных баков автомобилей, работающих на сжиженном природном газе, топливных баков самолетов, работающих на жидком водороде.

Транспортирование морским путем сжиженных природных газов на расстояния, превышающие 1600–2000 км, является более экономичным по сравнению с использованием трубопроводов. Техническое развитие морских судов для перевозки сжиженного природного газа характеризуется быстрым ростом их размеров и совершенствованием конструкций грузовых танков. Материал танков судов-газовозов должен обеспечивать надежность и гарантию эксплуатации при низких температурах.

Широкое использование природного газа в качестве моторного топлива позволит решить важнейшие проблемы как в области экономики и энергетики, так и экологии. Грузовой автомобиль "ЗИЛ", работающий на сжиженном метане, имеет увеличение запаса хода в 1,4 раза и снижение токсичности вредных выбросов в 10 раз по сравнению с таким же автомобилем с бензиновым двигателем. Использование в качестве топлива сжатых газов при температуре окружающей среды требует применения систем высокого давления, имеющих значительную массу и являющихся объектами повышенной опасности, что недопустимо для транспортных средств. Поэтому наиболее целесообразным является использование природного газа в сжиженном виде.

При расчете на максимально возможное напряжение в автомобильном баке, равное 1,6 МПа, и при толщине стенки $h = 2$ мм допустимое напряжение материала будет равно $\sigma_{\max} = 200$ МПа. С учетом того, что топливный бак автомобиля работает в условиях постоянных знакопеременных нагрузок, а в случае аварии может испытывать сильные ударные нагрузки, выбираем коэффициент запаса прочности $n_t = 1,65$ и $n_b = 3,5$. В процессе работы возможна ситуация, когда автомобиль выработает весь запас сжиженного метана и топливный бак начнет отогреваться под давлением. В этом случае максимальное кольцевое напряжение $\sigma_{\max}$ будет приложено к материалу, находящемуся при температуре

окружающей среды. Это обстоятельство не дает возможности использовать эффект низкотемпературного упрочнения при определении допускаемых напряжений.

Пластические характеристики разрабатываемой стали должны быть не хуже, чем у известной стали 12X18H10T, имеющей в тонком (2,5 мм) листе относительное удлинение при 77 К $\delta_5 = 37\%$. В связи с тем что топливный бак является сварной конструкцией, необходимо, чтобы сталь хорошо сваривалась и не требовала дополнительной термической обработки сварных соединений.

В соответствии с проведенным анализом были сформулированы основные требования к механическим свойствам тонкого листа материала для изготовления топливного бака автомобилей, работающих на сжиженном природном газе.

Завершаются совместные работы немецких и российских ученых по созданию самолета на криогенном топливе. Он будет летать либо на жидком водороде, либо на сжиженном природном газе. Повышенная взрыво- и пожароопасность, криогенная температура и малый удельный вес затрудняют применение водорода. Но уникальные его свойства, и прежде всего высокая удельная теплотворная способность, втрое выше, чем у углеводородного топлива, и возможность практически избавиться от вредных выбросов в атмосферу заставляют искать пути решения проблемы. Топливный бак самолета, предназначенный для хранения жидкого водорода, должен представлять собой изотермическую емкость, температура внутри которой равна 20 К.

Топливный бак экспериментального самолета ТУ-155 – это практически два бака, вставленные один в другой. Внутренний с помощью стержней и специальной подставки поддерживается во внешнем. Жидкий водород, кипящий при 20 К, требует высокоэффективной изоляции, которая обеспечивается вакуумом между внешней и внутренней оболочкой. Специальная система поддерживает давление на уровне несколько большем атмосферного для исключения испарения значительной части топлива при подъеме на высоту. При полете в баке поддерживается давление, равное тому, что имеет насыщенный водородный пар. Предусмотрена система, состоящая из подсистем наддува газообразным водородом и регулирования его сброса. При нарушении теплоизоляции топливного бака срабатывают предохранительные клапаны и водород выбрасывается из теплоизолированной магистрали в специальную пристройку, удаленную от всех агрегатов, а из нее – в атмосферу. Перекачивание топлива из бака в двигатель осуществляется с помощью насосов. Смесь – газ и жидкость – предварительно нагревают, и в двигатель поступает газообразный водород. Топливный бак самолета, представляющий собой сферический сосуд,

находится под действием внутреннего давления и силы тяжести находящейся в нем жидкости. Однако необходимо учитывать тот факт, что при заполнении бака жидким водородом возникают температурные напряжения, как по толщине стенки, так и по углу заполнения, т. е. по границе раздела *газ – жидкость*, которые могут превышать напряжения от внутреннего давления. Заполнение резервуара, имеющего более высокую температуру, чем температура насыщения водорода при атмосферном давлении, сопровождается кипением в большом объеме, которое характеризуется интенсивностью теплообмена между стенкой и жидким криопродуктом.

При кипении в большом объеме различают испарение при естественной конвекции, пузырьковое кипение и пленочное кипение. При заполнении теплого резервуара возникает пленочное кипение. В условиях пленочного кипения жидкость непосредственно не соприкасается с поверхностью стенки – теплота передается ей через паровую прослойку (пленку) посредством конвекции и излучения. По мере охлаждения стенок резервуара пленочное кипение переходит в пузырьковое. Теплообмен в процессе пузырькового кипения является исключительно интенсивным и позволяет отводить от поверхности стенки значительные по величине тепловые потоки. Переход пленочного кипения к пузырьковому сопровождается резким повышением коэффициента теплоотдачи между твердой стенкой и жидкостью. При этом значительно возрастают температурные напряжения, обусловленные сменой режима кипения.

Температура предварительного захлаживания резервуара значительно влияет на величину возникающих температурных напряжений. Заполнение резервуара при 300 К сопровождается возникновением растягивающих напряжений до 700 МПа и сжимающих до 550 МПа. Заполнение предварительно охлажденного до 100 К резервуара привело к образованию растягивающих напряжений до 400 МПа и сжимающих напряжений до 350 МПа.

Использование для транспортных топливных баков метастабильной аустенитной стали (МАС) с упрочнением дисперсионным твердением при совместном легировании стали азотом и ванадием позволяет увеличить уровень предела текучести при комнатной температуре (рис. 43.5). Деформационное мартенситное превращение обеспечивает повышение значений характеристик относительного удлинения и ударной вязкости при криогенных температурах.

На основании проведенных исследований был определен состав метастабильной аустенитной стали (% , не более): 0,06 C; 14–16 Cr; 8,5–9,5 Ni; 7–9 Mn; 0,2–0,4 N; 1,0–1,5 V.

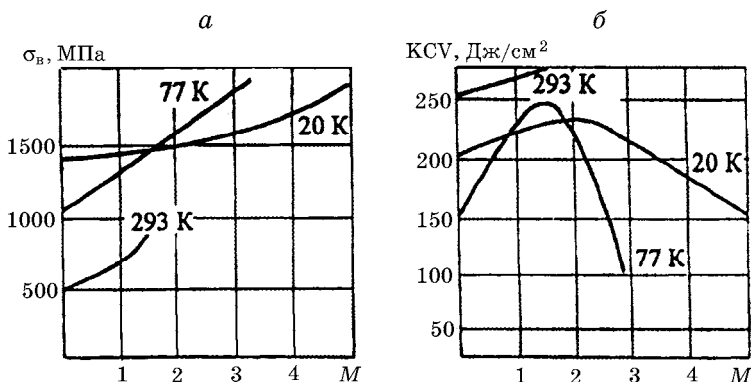


Рис. 43.5. Влияние низких температур и деформационных мартенситных превращений на свойства метастабильных аустенитных сталей:

$a - \sigma_b$; $b - KCV$

Разработанная марка 06X15N9Г8АФ была доведена до практического внедрения – из нее были изготовлены сосуды давления, механические свойства и натурные испытания которых показали значительно лучшие результаты по сравнению с сосудами из стали 12X18Н10Т (см. табл. 43.5 и рис. 43.6).

Топливная криогенная система обязательно включает в себя криогенные трубопроводы с запорно-предохранительной арматурой. Перекачивание топлива из бака в двигатель осуществляется с помощью насосов. Топливо идет в камеру сгорания по трубам.

Таблица 43.5

Механические свойства и результаты испытаний сосудов внутренним давлением из сталей 12X18Н10Т и 06X15Н9Г8АФ

Сталь	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_5 , %		KV _{CV} , МДж/м ²		Удельная прочность, кМ	Давление разрушения, МПа	Напряжения в стенке в момент разрушения, МПа	Место разрушения
	при температуре, К									
	293	293	77	20	77	20				
12X18H10T	660	260	37	32	3	2,8	3,0	9,8–13,2	490–660	Зона термического влияния продольного шва
06X15H9Г8АФ	900	500	46	36	2,42	2,2	6,4	18,0–21,0	1038–1240	Кольцевой шов

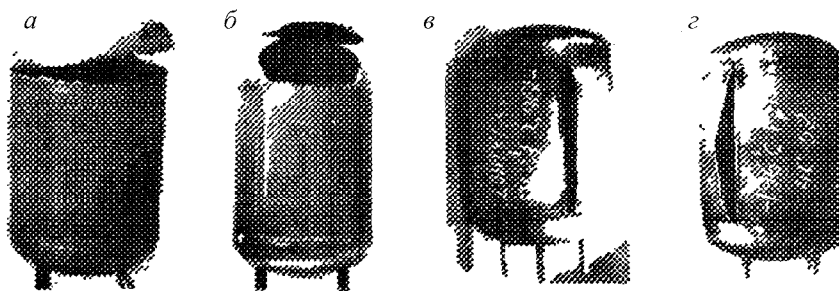


Рис. 43.6. Результаты испытаний сосудов внутренним давлением:
а, б – сталь 06X15H9Г8АФ; в, г – сталь 12X18H10Т

При определенных гидродинамических условиях в движущемся потоке жидкости происходит нарушение сплошности за счет пузырей, которые могут с различной скоростью и частотой возникать, сокращаться и исчезать. Такое явление, протекающее в жидкости, носит название кавитации.

Аннигиляция кавитационных пузырьков происходит с большой скоростью и сопровождается выделением значительной энергии, действие этих гидравлических ударов носит, как правило, импульсивный характер. Наложение большого количества таких гидравлических ударов на поверхность металла приводит к образованию различных очагов разрушения. При кавитационном воздействии зоны разрушения соизмеримы с отдельными структурными составляющими металла. Отмеченные особенности кавитационного воздействия, в том числе кратковременность силового воздействия, высокая локальность нагружения и большие удельные давления в микрообъемах, позволяют отнести его к микроударным нагрузкам.

Возможность применения МАС в условиях кавитации может быть объяснена следующим. Мартенсит, образующийся в процессе низкотемпературной деформации, обладает наиболее высоким сопротивлением микроударному нагружению. Высокая степень дисперсности такого мартенсита, равномерность распределения его в пределах аустенитного зерна приводит к локализации очагов разрушения на межфазных границах кристаллов мартенсита и аустенита, а не по границам зерен, где они обычно образуются в стабильных сталях. Это обеспечивает более высокую равномерность разрушения поверхности. При этом разрушающийся слой металла обнажает новый слой, в котором под действием гидравлических ударов вновь образуется мартенсит. Этот процесс многократно повторяется, в результате чего разрушение протекает значительно медленнее.

43.3. ВЫСОКОПРОЧНЫЕ МАРТЕНСИТНОСТАРЕЮЩИЕ СТАЛИ ДЛЯ АВИАКОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

Применяемые в настоящее время материалы для космической техники, работающие в криогенных условиях, должны обладать оптимальным комплексом механических, химических, физических и технологических характеристик. Одним из путей решения поставленных задач является создание новых высокопрочных материалов. Потребность в таких материалах вызвана необходимостью снижения массы изделий, повышения их эксплуатационной надежности и долговечности.

Отсутствие в отечественной и зарубежной промышленности сталей с пределом прочности более 900 МПа для работы при криогенных температурах и в коррозионно-активной среде определило необходимость постановки и проведения работ по изысканию составов и исследованию высокопрочных коррозионностойких сталей с временным сопротивлением при 293 К более 1300 МПа и ударной вязкостью при 20 К $KCV = 20-25$ Дж/см², высоким сопротивлением хрупкому разрушению при комнатных и криогенных температурах.

Для этой цели наиболее пригодными являются практически безуглеродистые коррозионностойкие мартенситностареющие стали.

Недостатками наиболее распространенных мартенситностареющих сталей ЭП 921 и ЭП 767 являются повышенное содержание дорогого и дефицитного кобальта, а также ограничение нижнего предела применения температурой 77 К. Современная авиакосмическая техника требует расширения диапазона применения высокопрочных сталей до температур кипения жидкого водорода 20 К.

Использование математико-статистических методов главных компонент при обработке большого числа плавок позволило разработать новую высокопрочную мартенситностареющую коррозионностойкую экономнолегированную кобальтом сталь 05X12H7K6M4B. Высокие прочностные и пластические свойства стали при температуре 20 К достигаются при содержании в структуре, наряду

Т а б л и ц а 43.6

Механические свойства стали 05X12H7K6M4B

Т, К	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_5 , %	KCV, МДж/м ²
290	1300	1200	15	40
20	1900	1700	11	30

с легированным мартенситом и интерметаллидами, около 30 % остаточного аустенита. Оптимальный режим термической обработки стали: закалка от 1000 °С, обработка холодом –70 °С, старение при температуре 520 °С, 5 ч.

После термической обработки сталь 05X12H7K6M4B обладает уникальным сочетанием свойств, позволяющим использовать ее в широком температурном диапазоне 720–20 К (табл. 43.6). Сталь обладает удовлетворительной свариваемостью. Сварка выполняется проволокой того же состава. Механические свойства сварных соединений подтвердили высокую надежность материала.

Из разработанной стали 05X12H7K6M4B методом объемной штамповки изготовлены полусферы диаметром 300 мм для емкостей, работающих при температуре 20 К. Применение данной стали позволило снизить себестоимость изделий, массу узлов конструкций, повысить их надежность. Материал обладает удовлетворительным комплексом технологических свойств: штампуемостью, прокатываемостью, обрабатываемостью резанием, свариваемостью. Имеет повышенную коррозионную стойкость в камере солевого тумана, во влажной тропической камере и морской воде. Сталь рекомендуется для применения в кованом и листовом вариантах в узлах сварных конструкций и арматуре, в частности для изделий РКК "Энергия".

43.4. СТАЛИ ДЛЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МАГНИТОВ УСТАНОВОК ТЕРМОЯДЕРНОГО СИНТЕЗА

Для работы установок термоядерного синтеза типа "Токамак" необходимо формировать и удерживать плазму в тороидальной разрядной камере с помощью мощных магнитных полей напряженностью до 13 Тесла, создаваемых сверхпроводящей электромагнитной системой. Особенности эксплуатации этой системы являются глубокий вакуум, температура 4,2 К, нейтронное облучение, высокий уровень напряжений в элементах стальных конструкций при условии сохранения стабильности аустенитной структуры. Состав стабильной аустенитной стали для работы при температуре до 4 К выбирался с учетом следующих ограничений:

- 1) немагнитная аустенитная структура должна быть устойчивой в диапазоне температур до 4 К;
- 2) прочностные характеристики при комнатной температуре должны быть не ниже 500 МПа для предела текучести и 850 МПа для временного сопротивления;

3) прочность при температурах 20 и 4 К должна быть выше 1200 и 1800 МПа для предела текучести и временного сопротивления соответственно;

4) относительное удлинение при температуре 4 К должно составлять не менее 20 %, а ударная вязкость на образцах Шарпи – 80 Дж/см²;

5) материал должен обладать высокой коррозионной стойкостью в воздушной среде при изменяющихся температурных условиях работы, быть технологичным и хорошо свариваться.

Решение этой многофакторной задачи проводили с использованием графических интерпретаций уравнений регрессии в виде проекций поверхности отклика на оси с координатами *никель – марганец* для трех рассматриваемых характеристик при минимальном и максимальном содержании хрома (рис. 43.7, *а–в*). На рис. 43.7, *г* представлена область составов, отвечающих заданным требованиям.

Для сталей с максимальной концентрацией хрома диапазон легирования никелем и марганцем, позволяющий получить необходимые характеристики, более широк, чем для сталей с минимальной концентрацией хрома. Более целесообразно использовать стали, относящиеся к центральной области оптимальных составов, расчеты для которых характеризуются наибольшей достоверностью. В качестве одного из возможных составов была предложена сталь типа 04X21Н16АГ8М2ФД. Для проверки свойств стали, полученной путем анализа уравнений регрессии, были выплавлены две плавки (№ 1 и № 2). Плавка № 1 содержала, % (мас.): С – 0,04; Cr – 22; Ni – 16,5; Mn – 9; N – 0,41; S – 0,004; P – 0,008; V – 0,15; Cu – 0,8; плавка № 2 дополнительно содержала Mo – 2 %. Дополнительное легирование молибденом повысило стойкость против точечной коррозии. Благоприятное влияние молибдена объясняется подавлением им действия марганецсодержащих сульфидов типа MnS и (Mn_хFe_{1-х}Cr)S. Из табл. 43.7 следует, что испытания образцов из выплавленных сталей показали хорошее совпадение прогнозируемых и расчетных характеристик.

Аустенитные хромоникелевые стали с азотом такого типа, обладая почти вдвое более высокой прочностью по сравнению с обычными хромоникелевыми сталями, перспективны для изготовления высоконагруженных деталей машин и конструкций криогенной техники. Они технологичны, хорошо свариваются, коррозионностойки, характеризуются высоким показателем вязкости и пластичности вплоть до температур жидкого гелия. Стали этой системы легирования сохраняют высокую стабильность аустенитной структуры в криогенных условиях.

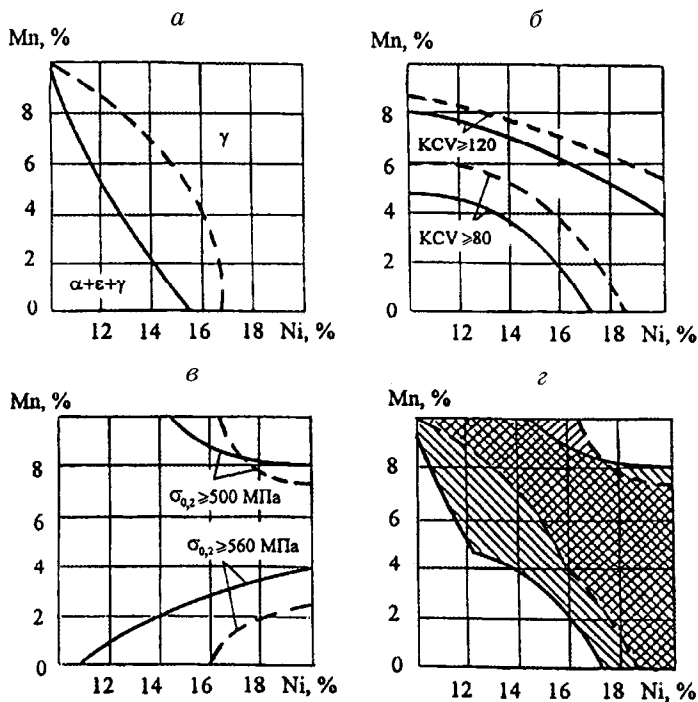


Рис. 43.7. Оптимизация содержания марганца, никеля и хрома для стабильных аустенитных сталей с 0,4 % N и 2 % Mo:

a – структурная диаграмма после растяжения при температуре 77 К; *б* – ударная вязкость KCV при температуре 4 К; *в* – предел текучести при температуре 293 К; *г* – область составов с требуемыми свойствами; сплошные линии – стали с 12 % Cr, пунктирные линии – с 17 % Cr

Т а б л и ц а 43.7

Механические свойства стали 04X21H16AG8M2ФД

Номер плавки	$T_{исп}, K$	$\sigma_{0,2}, MPa$	σ_B, MPa	$\delta_5, \%$	KCV, Дж/см ²
№ 1	293	500/512	860/878	55/45	360/294
№ 2		500/510	890/883	54/49	390/302
№ 1	77	1180/1195	1995/1962	24/22	110/124
№ 2		1205/1164	2000/1980	24/23	160/120

П р и м е ч а н и е. В числителе приведены фактические, в знаменателе – расчетные данные.

Стабильные аустенитные стали высокой прочности найдут применение при изготовлении сверхпроводящих магнитов, установок термоядерного синтеза, криогенных оболочек сверхпроводящих устройств, установок для специальных физических экспериментов и т. д.

43.5. ЛИТЕЙНАЯ СТАЛЬ ДЛЯ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА МЯСОИЗМЕЛЬЧИТЕЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Неотъемлемым оборудованием консервного производства является измельчительное оборудование, детали которого подвержены воздействию агрессивных сред. Измельчительный комплекс состоит из последовательно стоящих друг за другом ножей и решеток. Основной причиной выхода из строя измельчительного комплекса является ускоренный износ ножей и решеток. Затраты на ремонт и техническое обслуживание машин мясоперерабатывающего производства в 3–5 раз превышают их первоначальную стоимость. Однако до настоящего времени отсутствует единый подход к выбору материалов и конструкции режущих комплексов. Разные предприятия мясной промышленности используют режущий инструмент различных марок стали, свойства которых в большинстве случаев не соответствуют предъявляемым требованиям.

Основные требования к режущему инструменту сформулированы в ГОСТ 28533–90, где оговорены его типы, основные размеры, а также твердость решетки ножа, составляющая 56 и 52 HRC соответственно, и срок непрерывной работы до переточки не менее 24 ч. Однако остается неясным, как достичь этих показателей стандарта, поскольку отсутствуют рекомендации по использованию конкретных марок стали и технологии изготовления режущего инструмента.

В комплект режущего инструмента машин для измельчения мягкого и смешанного мясокостного сырья входят ножи и решетки. Обычно решетки выполняются неподвижными, а ножи – вращающимися вместе с валом (рис. 43.8). Наиболее распространены четырехзубые крестовидные ножи. Серийно выпускаемые ножи к волчкам обычно выполняются с прямолинейными режущими кромками, расположенными по радиусу. Криволинейная форма зубьев обеспечивает резание продукта со скольжением, в отличие от рубящего резания традиционными крестовыми ножами с прямолинейными режущими кромками (рис. 43.8, *а*). Применение криволинейных ножей (рис. 43.8, *б*) дает возможность повысить надежность работы.

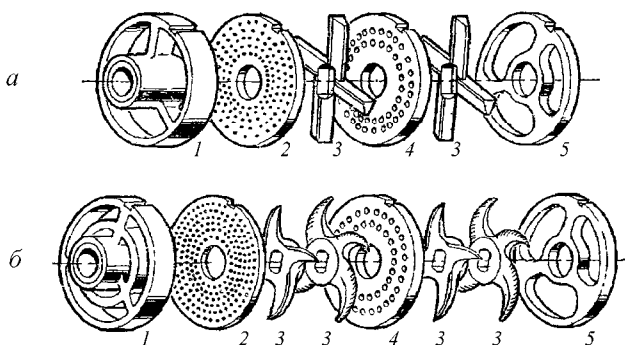


Рис. 43.8. Мясоизмельчительный комплекс с ножами прямолинейной (а) и криволинейной (б) формы:

1 – кольцо-подпора; 2, 4, 5 – выходная, промежуточная и приемная решетки; 3 – четырехзубый нож с прямолинейными и криволинейными режущими кромками

Чаще всего для режущих инструментов измельчителей применяются углеродистые стали типа У7А и У8А, низколегированные стали Х, 9ХС, ХВГ и Х12М, хотя в ряде случаев используют стали марок 45 и 40ХНЛ, причем все рекомендации по применяемым материалам для мясоизмельчительного инструмента переносятся с инструмента, традиционно используемого в металло- и деревообработке.

При создании нового материала для режущего инструмента мясоизмельчительных комплексов потребовалось решить ряд последовательных промежуточных задач. К их числу относится анализ работоспособности режущего инструмента и причин ускоренного выхода из строя ножей и решеток мясоизмельчительных комплексов. Для достижения этой цели на предприятиях мясопереработки Северо-Западного региона было проведено обследование условий эксплуатации и работоспособности мясоизмельчительного оборудования. Это позволило: определить состав материалов, применяемых при изготовлении решеток и ножей, и уточнить основные причины выхода из строя режущих инструментов.

Выяснилось, что практически полностью отсутствуют нормативно-технические документы, регламентирующие эксплуатационную надежность и механические свойства материалов. Только в ГОСТ 28533–90 записано требование по твердости материала для ножей – 52–50 HRC и решеток 58–56 HRC. Более того, не определены не только конкретные марки сталей, но даже их группы; таким образом, изготовление ножей и решеток на предприятиях возможно из любых сталей – от строительных до инструментальных, что и было обнаружено в ходе обследования мясоизмельчительного оборудования специализированных заводов.

Из технических описаний и инструкций по эксплуатации мясоизмельчительного оборудования было определено, что режущий инструмент в основном изготавливается методом литья по выплавляемым моделям. Применение литого инструмента обусловлено экономическими факторами – мясоизмельчительное оборудование выпускается обычно малой серией. Это приводит к крайне широкой номенклатуре сеток и ножей. Гарантированный срок службы такого инструмента по паспортам мясоизмельчительных машин должен составлять 200 ч, в том числе непрерывной работы до перезаточки – три смены – 24 ч. Наиболее часто для изготовления такого инструмента применяют стали (представлены по мере частоты использования): У12, У10, ХВГ, 95Х18Л, 40Х13, 45, 40Х, 40ХНЛ, 40Х2НЛ, 15ГС. В табл. 43.8 представлены данные по эксплуатационной надежности инструмента, изготовленного из различных марок сталей.

Единственным документом, регламентирующим эксплуатационные показатели ножей (кроме срока наработки без перезаточки и общего срока службы), является норматив, записанный в СНИП 42-123-4220 по наличию инородных предметов (стружки, продуктов абразивного износа) в мясном фарше. Как следует из санитарных правил, количество металлической фракции, попадающей в мясной фарш при размоле, не должно превышать 1 г на тонну готовой продукции.

Показано, что ножи, изготовленные из инструментальных сталей, в основном были заменены из-за ускоренного износа режущих кромок, хотя известно, что повышение в стали содержания углерода в традиционных средах эксплуатации должно повысить износостойкость материала. Однако в условиях мясоизмельчительного оборудования наблюдается обратная тенденция ускоренного износа и выкрашивания режущих кромок.

Т а б л и ц а 43.8

Сравнительная оценка эксплуатационной надежности режущего инструмента из различных марок сталей

Марка стали	Число ножей, замененных в 2001 г., шт	Число ножей, отстоявших расчетный срок службы (+) и изъятых досрочно (–), в процентах к общему числу, шт		Средняя наработка на нож, ч
		"+"	"–"	
У12	792	26,5	73,5	166,2
ХВГ	465	24,8	75,2	165,3
95Х18	451	543	45,7	162,2
40Х2НЛ	147	31,3	68,7	168,8
40ХНЛ	113	45,1	54,9	171
40Х13	119	52,9	47,1	180,6
65ГЛ	51	66,7	33,3	178,2

Т а б л и ц а 43.9

**Износостойкая сталь для режущего инструмента
мясоизмельчительного оборудования**

Содержание элементов	Химический состав стали, % (мас.)									
	C	Mn	Si	Cr	Ni	V	Mo	Al	S	P
Минимальное	0,47	0,5	0,2	1,8	1,5	0,08	0,2	0,03	≤0,35	
Максимальное	0,55	0,8	0,4	2,5	2,0	0,12	0,3	0,06		

На основании последовательного анализа влияния легирующих элементов на износостойкость среднеуглеродистой стали установлено, что введение в сталь хрома, никеля и молибдена благоприятно сказывается на износостойкости стали. Однако содержание этих элементов должно быть строго ограничено, исходя из экономических и технологических аспектов решения вопроса о разработке материала. Рекомендовано ограничить содержание этих элементов следующими количествами, % (мас.): Cr – 2,0–6,0; Ni – до 2,5; Mo – до 0,6. Введение кремния крайне неблагоприятно сказывается на износостойкости режущего инструмента, поэтому желательно, чтобы его содержание в стали было по возможности минимальным. Основными ограничениями, препятствующими уменьшению его содержания, являются технологические особенности выплавки стали, в частности необходимость ее полного раскисления. На основании проведенных исследований предложена новая марка стали для изготовления режущего инструмента (табл. 43.9), механические свойства которой после закалки и различных режимов отпуска приведены в табл. 43.10.

Из стали методом литья по выплавляемым моделям был изготовлены ножи ряда марок. Ножи прошли опытно-промышленное опробование на ряде предприятий Северо-Запада и показали высокую стойкость.

Т а б л и ц а 43.10

Механические свойства опытной стали после термической обработки

Температура отпуска, °C	σ _{0,2}	σ _B	HRC	δ ₅ , %	KCV, МДж/м ²
	МПа				
200	1560	1840	55	5	50
300	1430	1750	52	6	57
400	1340	1670	47	8	80

РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Амаев А. Д., Крюков А. М., Неклюдов И. М. и др. Радиационная повреждаемость и работоспособность конструкционных материалов / Под ред. А. М. Паршина и П. А. Платонова. СПб.: Политехника, 1997. 312 с.
- Аморфные металлические сплавы // Научн. труды: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1987. 584 с.
- Аношкин Н. Ф. Титан в условиях конверсии // Металловедение и обработка титановых и жаропрочных сплавов. М.: ВИЛС, 1991. С. 6–15.
- Арзамасов Б. Л., Сидорин И. Л., Косолапов Г. Ф. и др. Материаловедение: Учебник для вузов. 2-е изд. М.: Машиностроение, 1986. 384 с.
- Бериллий. Наука и технология // Научн. труды: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1984. 624 с.
- Бернштейн М. Л., Займовский В. А., Капустина Л. М. Термомеханическая обработка стали. М.: Металлургия, 1983.
- Бланк В. Д., Буга С. Г. // Наука и жизнь, 1995. № 10. С. 61–64.
- Гаршин А. Л., Гропянов В. Н., Зайцев Г. Л., Семенов С. С. Машиностроительная керамика. СПб.: Изд. СПбГТУ, 1997. 726 с.
- Gleiter H. // Nanostruct. Materials. 1992. V. 1, № 1.
- Горынин И. В., Чечулин Б. Б. Титан в машиностроении. М.: Машиностроение, 1990. 400 с.
- Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. М.: Химия, 1978. 328 с.
- Гуляев А. П. Металловедение: Учебник для вузов. 6-е изд. М.: Металлургия, 1986. 544 с.
- Жаропрочные и жаростойкие материалы: физико-химические принципы создания // Научн. труды. М.: Наука, 1987.
- Ильичев В. И., Савченко М. Л., Стефанович А. В. Высокотемпературная сверхпроводимость керамических систем. М.: Наука, 1991. 166 с.
- Климов В. Г. и др. Применение алюминий-магние-вых сплавов в конструкциях самолетов АНТК им. А. Н. Туполева // Цветные металлы. 1997. № 3. С. 59–63.
- Knott J. F., Witney P. A. Fracture Mechanics / Worked examples. The Institute of Materials. L., 1993. 108 p.
- Колачев Б. А., Габидуллин Р. И., Пигузов Ю. В. Технология термической обработки цветных металлов и сплавов: Учебн. пособие для вузов. М.: Металлургия, 1980. 272 с.
- Курдюмов А. В., Пикунев М. В., Чурсин В. М., Бибииков Е. Л. Производство отливок из сплавов цветных металлов: Учебник для вузов. М.: "МИСИС", 1996. 504 с.
- Лахтин Ю. М. Металловедение и термическая обработка металлов: Учебник для вузов. 4-е изд. М.: Металлургия, 1993. 447 с.
- Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П. Материаловедение: Учебник для вузов. 3-е изд. М.: Машиностроение, 1990. 528 с.
- Лихачев В. А., Кузьмин С. Л., Каменцева З. П. Эффект памяти формы. Л.: Изд. ЛГУ, 1987. 216 с.
- Масленков С. Б., Масленкова Е. А. Стали и сплавы для высоких температур: Справочное изд. в 2-х кн. М.: Металлургия, 1991. 832 с.

- Меретуков М. А. и др.* Кластеры, структуры и материалы наноразмера: инновационные и технические перспективы. М.: Издательский дом "Руда и металлы", 2005. 126 с.
- Металловедение. Сталь: Справочное изд. в 2 т. / Пер. с нем. М.: Металлургия, 1995.
- Металловедение и технология сверхпроводящих материалов / Под ред. С. Фонера, Б. Шварца. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1987. 560 с.
- Миели М. Г.* Сверхпроводимость в современном мире. М.: Просвещение, 1991. 159 с.
- Моисеев В. Н.* Основные направления развития титановых сплавов для современного машиностроения // *МиТОМ*. 1997. № 7. С. 30–34.
- Научные школы МИСиС. 75 лет. Становление и развитие. М.: "МИСИС", 1997.
- Неразрушающий контроль металлов: Справочник / Под ред. Г. С. Самойловича. М.: Машиностроение, 1976. 456 с.
- Новиков И. И.* Теория термической обработки металлов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.
- Новые материалы. Гл. 1. Нанокристаллические материалы / Под ред. Ю. С. Карабасова. М.: "МИСИС", 2002. С. 7–36.
- Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю.* и др. Сплавы с эффектом памяти формы / Пер. с япон. М.: Металлургия, 1990. 224 с.
- Папиров П. И.* Бериллий – конструкционный материал. М.: Машиностроение, 1997. 160 с.
- Паршин А. М., Неклюдов И. М., Горынин И. В.* и др. Структура и радиационная повреждаемость конструкционных сталей. М.: Металлургия, 1996. 476 с.
- Пикеринг Ф. Б.* Физическое металловедение и разработка сталей / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1982. 184 с.
- Прецизионные сплавы: Справочник / Под ред. Б. В. Молотилова. М.: Металлургия, 1983. 439 с.
- Проблемы разработки конструкционных материалов // Научн. труды. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1980. 366 с.
- Прочность металлов и сплавов // Научн. труды. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1990. 352 с.
- Раков Э. Г.* // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 10. С. 934–969.
- Савицкий Е. М., Ефимов Ю. В., Кружляк Я.* Физико-химические основы получения сверхпроводящих материалов. М.: Металлургия, 1981. 480 с.
- Соколов О. Г.* Судостроительные стали. Машиностроение. Энциклопедия. Т. П-2. М.: Машиностроение, 2000. С. 180–194.
- Солнцев Ю. П., Андреев А. К., Гречин Р. И.* Литейные хладостойкие стали. М.: Металлургия, 1991. 176 с.
- Солнцев Ю. П., Вихулин А. В.* Прочность и разрушение хладостойких сталей. М.: Металлургия, 1995. 256 с.
- Солнцев Ю. П., Веселов В. А., Демянцев В. П. и др.* Материаловедение и технология конструкционных материалов. 2-е изд. М.: "МИСИС", 1996. 576 с.
- Солнцев Ю. П., Степанов Г. А.* Материалы в криогенной технике: Справочник. Л.: Машиностроение, 1982. 314 с.
- Солнцев Ю. П., Степанов Г. А.* Конструкционные стали и сплавы для низких температур. М.: Металлургия, 1985. 271 с.

- Солнцев Ю. П.* Современные и перспективные стали криогенной техники // Перспективные материалы. 1998. № 3. С. 68–81.
- Статическая прочность и механика разрушения сталей // Сб. науч. трудов. Пер. с нем. М.: Металлургия, 1986. 566 с.
- Судзуки К., Судзуки Х., Хасимото К.* Аморфные металлы / Пер. с япон. М.: Металлургия 1987. 328 с.
- Суперсплавы: жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. В 2 кн. / Под ред. Ч. Г. Симса, Н. С. Столоффа, У. А. Хагеля. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1995.
- Тайра С., Отани Р.* Теория высокотемпературной прочности материалов / Пер. с япон. М.: Металлургия, 1986. 280 с.
- Филин Н. В. и др.* Клеи в криогенной технике: Обзор. ЦИНТИХим-нефтемаш, 1979. 62 с.
- Фистуль В. И.* Новые материалы. М.: "МИСИС", 1995. 142 с.
- Фридляндер И. Н.* Алюминиевые деформируемые конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1979. 208 с.
- Хокинг М., Васатаси В., Сидки П.* Металлические и керамические покрытия: получение, свойства, применение / Пер. с англ. М.: Мир, 2000. 518 с.
- Цирлин А. М.* Непрерывные неорганические волокна для композиционных материалов. М.: Металлургия, 1992. 237 с.
- Шведков Е. Л., Ковенский И. И., Денисенко Э. Т., Зырин А. В.* Словарь-справочник по новой керамике. Киев: Наук. думка, 1991. 280 с.

Учебник для вузов

СОЛНЦЕВ Юрий Порфирьевич
ПРЯХИН Евгений Иванович

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Редактор *А. М. Комендантов*
Технический редактор *З. Е. Маркова*
Корректор *Л. А. Яшина*
Компьютерная верстка *Т. М. Лебедевой*
Компьютерная графика *Е. Н. Березиной*

Электронное издание.

Для распространения путём размещения на сетевых ресурсах
Усл. печ. л. 48,02. Уч.-изд. л. 53,8.

ХИМИЗДАТ

191023, Санкт-Петербург, Апраксин пер., 4

Тел. коммерческой группы для приобретения
лицензии **+7 (911) 169-2700**

E-mail: chimizdat@yandex.ru
сайт: <http://www.chimizdat.ucoz.ru>